Eine Anordnung zur Präzisionsmessung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen. Untersuchungen an verdünnten Cäsiumpropylat (1)-Lösungen in n-Propanol

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Rudolf Wachter
aus Hilbringen/Saar

Saarbrücken 1968

Eine Anordnung zur Präzisionsmessung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen. Untersuchungen an verdünnten Cäsiumpropylat-(1)-Lösungen in n-Propanol.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Rudolf Wachter
aus Hilbringen/Saar

Saarbrücken 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1968

Der Dekan: Professor Dr. H.-D. Dietze

Berichterstatter: Professor Dr. J. Barthel

Professor Dr. N.G. Schmahl

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Barthel in der Zeit von August 1966 bis Juli 1968 im Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, ausgeführt.

Dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie, Herrn Professor Dr. phil. habil. N. G. Schmahl, danke ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. Barthel, auf dessen Anregung diese Arbeit entstand, für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit, wertvolle Diskussionen und sein mir entgegengebrachtes Vertrauen aufrichtig danken.

Dem Direktor des Instituts für Angewandte Mathematik, Herrn Professor Dr.-Ing. J. Dörr, danke ich dafür, daß ich zur Auswertung meiner Meßdaten die elektronische Rechenanlage des Rechenzentrums der Universität des Saarlandes benutzen durfte. Den Herren Dr. G. Schwitzgebel und Dipl.-Chemiker M. Knerr danke ich für ihre Hilfe bei der elektronischen Auswertung der Meßergebnisse.

Weiterhin gilt mein Dank den Mitarbeitern des Instituts und den Angehörigen der Werkstätten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der Fritz ter Meer-Stiftung danke ich für die Bewilligung eines Stipendiums, dem Verband der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit mit Mitteln seines Forschungsfonds.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552721_0065

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
E I N L E I T U N G		1
K A P I T E L I		
Die Präzisionsleitfähigkeitsmeßbrücke.		
I.1.	Grundlagen.	3
I.2.	Beschreibung der Meßanordnung.	7
I.2.1.	Die Meßbrücke.	7
I.2.2.	Der Nullindikator.	8
I.2.3.	Der Tonfrequenzgenerator.	15
I.3.	Die Genauigkeit der Meßbrücke für Ohmsche Widerstände.	20
K A P I T E L II		
Die Bestimmung des Elektrolytwiderstandes.		
II.1.	Das elektrische Ersatzschaltbild der Leitfähigkeitsmeßzelle.	23
II.2.	Die Konstruktion der Meßzelle.	25
II.3.	Die Leitfähigkeitsmeßapparatur.	29
II.4.	Die Bestimmung des Elektrolytwiderstandes aus der Frequenzabhängigkeit.	29
II.5.	Die Eichung der Meßzellen.	34
II.5.1.	Versuchsdurchführung.	34
II.5.2.	Berechnung der Zellenkonstante.	36
K A P I T E L III		
Die Thermostatenanlage.		
III.1.	Grundsätzlicher Aufbau der Thermostatenanlage.	39

Seite

III.2. Temperaturkontrolle. 43

III.3. Der elektronische Temperaturregler. 43

III.4. Die Temperaturdrift der Regelschaltung. 49

III.5. Kontrolle der Temperaturregelung. 51

K A P I T E L IV

Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von sehr verdünnten Cäsiumpropylat-(1)-Lösungen in n-Propanol.

IV.1. Reinigung des n-Propanols. 52

IV.2. Physikalische Daten des n-Propanols. 53

IV.2.1. Bestimmung der Dichte. 53

IV.2.2. Bestimmung der Viskosität. 55

IV.2.3. Bestimmung der Dielektrizitätskonstante. 55

IV.3. Herstellung der Elektrolytlösung. 56

IV.3.1. Gewinnung der Alkaliamalgame. 56

IV.3.2. Konzentrationsbestimmung des Amalgams. 58

IV.4. Experimentelle Ergebnisse aus der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Cäsiumpropylat-(1) in n-Propanol. 59

IV.4.1. Der Meßvorgang. 59

IV.4.2. Meßergebnisse. 61

K A P I T E L V

Diskussion der Ergebnisse im Rahmen der vollständigen Leitfähigkeitstheorie.

V.1. Die vollständige Leitfähigkeitsgleichung. 70

V.2. Darstellung der Ergebnisse nach der vollständigen Leitfähigkeitsgleichung. 73

V.2.1. Rechenprogramm zur Auswertung der Meßdaten nach der vollständigen Leitfähigkeitsgleichung. 73

Seite

V.3. Ergebnisse aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. 78
V.3.1. Grenzleitfähigkeit. 78
V.3.1.1. Die Walden - Regel. 78
V.3.1.2. Kinetische Theorie der Ionenleitfähigkeit. 79
V.3.2. Die Assoziationskonstante. 82

Z U S A M M E N F A S S U N G 90

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S 92

Hinweise auf Literaturangaben sind innerhalb des Textes durch eckige Klammern [] gekennzeichnet und beziehen sich auf das Literaturverzeichnis auf Seite 92.

Verzeichnis der wichtigsten Symbole.

A	Zellenkonstante [cm^{-1}]
a	Abstandsparameter
b	Parameter der Bjerrum-Theorie, Definition vgl. Gl. (V-13)
C	Kapazität [Farad]
c	Konzentration [mol/l]
e_o	Ladung des Elektrons = $1{,}60186 \cdot 10^{-19}$ Coul
F	Faraday-Konstante = 96493 Coul/val
h	Plancksches Wirkungsquantum = $6{,}6252 \cdot 10^{-27}$ erg sec
j	Eulersche Zahl
K_A	Assoziationskonstante [l/mol], Definition vgl. Gl. (V-11)
k	Boltzmann-Konstante = $1{,}38026 \cdot 10^{-16}$ erg $grad^{-1}$ $Molekül^{-1}$
L	Leitfähigkeit [Ω^{-1}]
m	Konzentration [mol/kg-Lösung]
N_L	Loschmidtsche Zahl = $6{,}0238 \cdot 10^{23}$ Moleküle/mol
n_i	Konzentration [Ionen/ml]
n_{ji}	Dichte der i-Ionen in der Umgebung eines j-Ions
R	Widerstand [Ω]
T	abs. Temperatur
t	Celsius - Temperatur
w_{ji}	Wahrscheinlichkeitsfunktion für den Aufenthalt eines i-Ions in der Umgebung eines j-Ions innerhalb einer Kugelschale zwischen r und r+Δr
X	Blindkomponente
$y_\pm$	mittlerer Aktivitätskoeffizient
Z	Impedanz
z	elektrochemische Valenz
α	Dissoziationsgrad
ε	relative Dielektrizitätskonstante
η	Viskosität [P]
$\varkappa$	spezifische Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]
Λ	molare Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$]
Λ_c	Äquivalentleitfähigkeit [$\Omega^{-1}cm^2val^{-1}$]
Λ_o	Grenzwert der Leitfähigkeit für $c \to 0$
λ_o	Grenzionenbeweglichkeit [$\Omega^{-1}cm^2val^{-1}$]
ρ	Dichte [g/ml]
τ	Definition vgl. Gl. (V-2)
φ	Phasenwinkel
$\psi_j(r)$	elektrostatisches Potential im Abstand r vom i-Ion
ω	Kreisfrequenz [sec^{-1}]

EINLEITUNG

Die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen als Funktion der Konzentration ist in zahlreichen Arbeiten untersucht worden. Die überwiegende Mehrzahl dieser Untersuchungen beschäftigt sich mit der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Dielektrizitätskonstante und der Viskosität des Lösungsmittels bei konstanter Temperatur. Ziel der vorgelegten Untersuchung ist es, ein möglichst vollkommenes Bild vom Aufbau einer Elektrolytlösung - Ionenassoziation, Ionenradien, Grenzleitfähigkeit - und vom Wanderungsmechanismus der Ionen aus der Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit zu gewinnen.

Die Beschreibung der elektrolytischen Leitfähigkeit als Transportphänomen durch eine Leitfähigkeitsgleichung ist heute in zufriedenstellender Weise möglich. Die Untersuchungen über die Abhängigkeit der Ionenassoziation von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels führten jedoch im Rahmen der bisher bevorzugten rein elektrostatischen Betrachtungsweise oft zu widersprüchlichen Ergebnissen. Die errechneten Ionenabstandsparameter liegen teilweise unter den kristallographischen Ionenradien und sind physikalisch nicht interpretierbar. In einer exakten Theorie muß die Differenz der Solvatationsenergie des Ionenassoziats und der freien Ionen berücksichtigt werden. Dieser Energiebetrag ist nur aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit zugänglich. Weiterhin vermögen solche Untersuchungen Aufschluß über den Mechanismus der Ionenwanderung zu geben.

Die Bestimmung einer Solvatationsenergie von einigen kcal/mol mit einer Genauigkeit von ± 5 % stellt hohe Anforderungen an die Präzision der Messungen, da eine Genauigkeit von einigen Prozent in den Assoziationskonstanten erforderlich ist. Dies wiederum bedingt in der Widerstandsmessung eine Genauigkeit von ± 0,01 % sowie eine Temperaturkonstanz von ± 0,001 °C . Durch eine besondere Arbeitstechnik, bei der die Temperatur bei gegebener Zusammensetzung der Lösung variiert wird, kann die Wirkung von Konzentrationsfehlern unter das geforderte Maß gebracht werden.

Im Rahmen der vorgelegten Arbeit wurde eine diesen Forderungen adäquate Meßanordnung entwickelt. Mit bisher bekannten Apparaturen kann das Meßproblem nicht bewältigt werden. Die Meßanordnung besteht aus einer Präzisionswechselstrombrücke, die erstmalig mit einem Differenzverstärker im Brückendetektor ausgestattet ist, einer Leitfähigkeitsapparatur zur Herstellung von Elektrolytlösungen unter Schutzgas und einer Thermostatenanlage, die eine automatische und rasche Einstellung der Meßtemperatur gestattet.

Die Untersuchungen wurden am System Cäsiumpropylat-(1)/n-Propanol ausgeführt. Die Ergebnisse der Messungen - Aktivierungsenthalpie der Ionenwanderung im Rahmen einer kinetischen Theorie, Solvatationsenergie der Ionenassoziation und Ionenabstandsparameter - werden diskutiert.

K A P I T E L I

Die Präzisionsleitfähigkeitsmeßbrücke .

I.1. Grundlagen.

Genaue Leitfähigkeitsmessungen an Elektrolytlösungen werden meist in einer Wechselstrombrücke ausgeführt, deren grundsätzlicher Aufbau von Wheatstone beschrieben worden ist. Vier Impedanzen Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 bilden zusammen mit der Spannungsquelle U (Wechselstromgenerator) und dem Brückenindikator I gemäß Abb.1 eine Wheatstonebrücke.

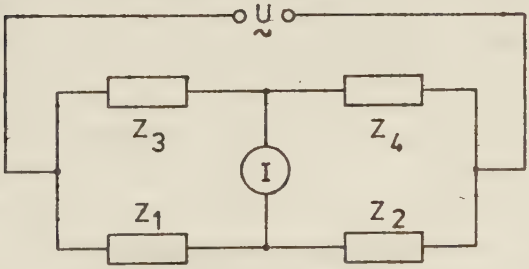


Abb.1 Prinzipschaltung der Wheatstonebrücke.

Umfangreiche Untersuchungen über Aufbau und Wirkungsweise von Wechselstrombrücken zur Leitfähigkeitsmessung an Elektrolytlösungen sind von Jones et al.[1,2] sowie von Shedlovsky [3] durchgeführt worden. Die von diesen Autoren erarbeiteten Richtlinien bilden bis heute die Grundlagen für die Konstruktion von Leitfähigkeitsmeßbrücken. Verbesserungen in der Absolutgenauigkeit der Leitfähigkeitsmessung sind durch den Eichfehler

der Widerstandsnormalen abgegrenzt, der bei 0,01 % liegt. Gleichwohl läßt sich mit modernen elektronischen Hilfsmitteln die Abgleicharbeit erleichtern und die Sicherheit der Meßergebnisse erhöhen. Im folgenden wird eine Leitfähigkeitsmeßbrücke beschrieben, die den besonderen Bedürfnissen der Leitfähigkeitsmessung an Elektrolyten bei Anwendung von wassergefüllten Temperaturbädern gerecht wird. Die dort bei hohen Meßfrequenzen infolge des Parkereffekts [4] auftretenden Fehler lassen sich vermeiden, wenn man die Messungen bei relativ niedrigen Meßfrequenzen ausführt.

Die Anwendung des Ohmschen Gesetzes auf die Wechselstrombrücke (Abb.1) liefert bei stromlosem Indikatorzweig die Beziehung

$$Z_1 Z_4 = Z_2 Z_3 \qquad \text{(I-1)}$$

Jede Impedanz Z läßt sich in eine Wirkkomponente R und eine Blindkomponente X aufspalten, die in der üblichen Form als Real- und Imaginärteil einer komplexen Zahl Z dargestellt werden.

$$Z = R + jX = |Z|\, e^{j\varphi} \qquad \text{(I-2)}$$

$$Z = \sqrt{R^2 + X^2} \qquad \text{(I-2a)}$$

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{X}{R} \qquad \text{(I-2b)}$$

Damit folgt aus Gl. (I-1) die Abgleichbedingung als

$$|Z_1|\,|Z_4|\, e^{j(\varphi_1+\varphi_4)} = |Z_2|\,|Z_3|\, e^{j(\varphi_2+\varphi_3)} \qquad \text{(I-3)}$$

Die Auflösung der komplexen Gl. (I-3) ergibt das Gleichungspaar

$$|Z_1|\,|Z_4| = |Z_2|\,|Z_3| \qquad \text{(I-3a)}$$

$$\varphi_1 + \varphi_4 = \varphi_2 + \varphi_3 \,. \qquad \text{(I-3b)}$$

Diese Bedingungen müssen gleichzeitig erfüllt sein.

Eine wesentliche Vereinfachung der Abgleichbedingungen wird erzielt, falls die Impedanzen Z_3 und Z_4 des Brückenzweiges, der das Meßobjekt nicht enthält, gleich groß gemacht werden. Diese Bedingung läßt sich leicht mit neuentwickelten Metallfilmwiderständen, die mit einer Genauigkeit von 0,01 % für den Ohmschen Anteil - die Blindkomponenten sind vernachlässigbar klein und überdies bei gepaarten Widerständen gleich - zu erhalten sind, realisieren. Die Abgleichbedingungen Gl. (I-3a) und Gl. (I-3b) vereinfachen sich dann zu

$$R_1 = R_2 \qquad \text{(I-4a)}$$

$$\varphi_1 = \varphi_2 \qquad \text{bzw.} \quad X_1 = X_2 \; . \qquad \text{(I-4b)}$$

Der Meßbereich einer Brücke mit einem gleicharmigen Zweig ist durch den Einstellbereich von Z_2 begrenzt, wenn Z_1 das Meßobjekt bedeuten soll. Dieser Nachteil ist im Falle der Leitfähigkeitsmessungen an Elektrolytlösungen unbedeutend, da durch Widerstandsdekaden mit großem Einstellbereich und eine geeignete Dimensionierung der Leitfähigkeitszelle ein hinreichendes Meßintervall erhalten werden kann. Von ganz besonderer Bedeutung für die Präzisionsmessung ist die bei gleicharmigen Brücken einfach durchzuführende Symmetrierung gegenüber der Erde.

Durch die Anordnung der Bauelemente in der Meßbrücke ergeben sich galvanische, kapazitive und induktive Kopplungen der Bauteile untereinander und mit der Umgebung (Erde). Diese dürfen gegenüber der Eichgenauigkeit der isolierten Bauteile nur vernachlässigbare Fehler bedingen.

Die kapazitiven Kopplungen der Brückenelemente gegenüber der Erde lassen sich in ihrer Wirkung vereinigt als Erdkapazitäten in den Punkten A, B, C, D gemäß Abb.2 darstellen. Die Kapazitäten C_{AE} und C_{BE} belasten nur den Generator U und sind damit für den Meßvorgang ohne Bedeutung. Der Einfluß der Kapazitäten C_{CE} und C_{DE} ist ausgeschaltet, wenn die Punkte C und D bei abgeglichener Brücke Erdpotential führen.

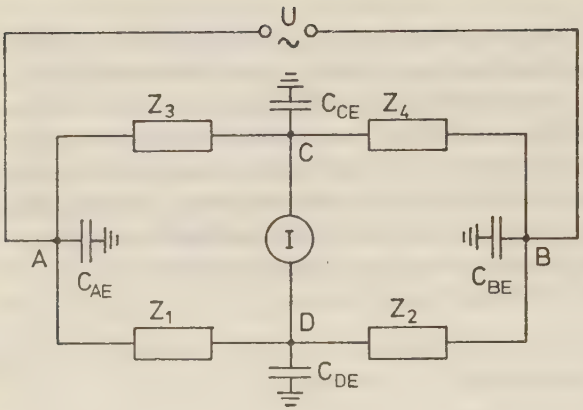


Abb.2 Erdkapazitäten der Brücke.

Ein von Wagner [5] vorgeschlagener Hilfszweig mit den Impedanzen Z_5 und Z_6 ermöglicht eine Erdung des Indikatorzweiges CD (Abb.3).

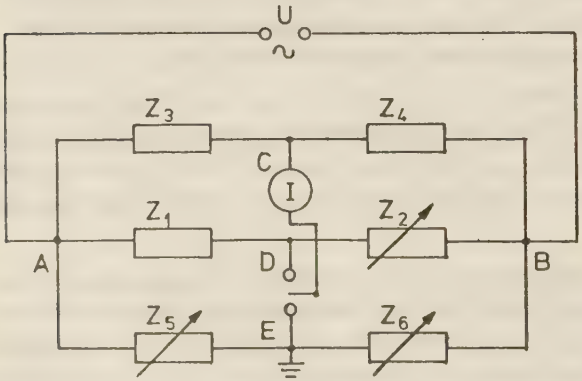


Abb.3 Wheatstonebrücke mit Wagnerschem Hilfszweig.

Mit der variablen Impedanz Z_2 wird die Brücke zwischen C und D abgeglichen (Minimum), anschließend mit Z_5 und Z_6 zwischen C und E. Der Abgleichvorgang wird in der angegebenen Reihenfolge so lange wiederholt, bis der Indikator sowohl zwischen C und D als auch zwischen C und E die Spannung Null anzeigt. Ein Stromfluß über C und D zur Erde (E), auch über den Brückenindikator (I), ist damit ausgeschlossen.

Die kapazitiven Kopplungen der einzelnen Brückenzweige untereinander lassen sich durch eine elektrostatische Abschirmung (geerdete Kupferschirme) im Tonfrequenzbereich vernachlässigbar klein machen.

Aus den Bedingungen für den Abgleich der Brücke (Gl. (I-4a) und Gl. (I-4b)) folgt, daß Real- und Blindkomponente des Meßobjekts Z_1 und der Vergleichsimpedanz Z_2 gleich sein müssen. Die Impedanz Z_2 muß im Falle der Leitfähigkeitsmessungen an Elektrolytlösungen in ihrem Aufbau dem elektrischen Ersatzschaltbild der elektrolytgefüllten Leitfähigkeitsmeßzelle entsprechen. Nach den Darstellungen in Kap.II.1. läßt sich die Impedanz der Meßzelle durch eine (frequenzabhängige) Parallelschaltung eines Ohmschen Widerstands und eines verlustfreien Kondensators darstellen. Hieraus folgt für den Aufbau der Vergleichsimpedanz Z_2 die Parallelschaltung eines variablen Ohmschen Widerstands (Widerstandsdekade) und einer veränderlichen Kapazität (Luftdrehkondensator).

I.2. Beschreibung der Meßanordnung.

I.2.1.Die Meßbrücke.

Veränderungen der Umgebung der Meßbrücke, z.B. durch den Körper des Beobachters, sollen keinen Einfluß auf den Abgleichvorgang haben. Die Widerstandsdekade und die übrigen Bauelemente befinden sich daher in zwei geerdeten Gehäusen aus Stahlblech, die, wegen der großen Permeabilität des Eisens, außerdem die magnetischen Felder des Netzstroms abschirmen. Der gleicharmige Zweig der Brücke sowie zwei Drehkondensatoren parallel zur Meßstrecke und zum veränderlichen Widerstand bilden zusammen mit dem Wagnerschen Hilfszweig eine Baueinheit (Abb.4) und sind in einem Blechgehäuse von 28x28x17 cm untergebracht. Die Bauteile sind mit Hochfrequenz-

koaxialkabeln untereinander verbunden. Bedienungsknöpfe und Schalter sind auf einer Hartpapierplatte von 28x28 cm angebracht, die von einer Blechplatte gleicher Größe mit entsprechenden Aussparungen hinterlegt ist. Leitfähigkeitsmeßzelle und Widerstandsdekade werden an den Klemmen X bzw. R angeschlossen, denen die beiden Luftdrehkondensatoren C_1 (50 pF) und C_2 (200 pF) parallel geschaltet sind. Ein kapazitiver Abgleich wäre mit dem Kondensator C_2 allein möglich, da die Meßzelle bereits eine größere Parallelkapazität als die Widerstandsdekade besitzt. Jedoch ermöglicht der zusätzliche Drehkondensator mit kleinem Wert (50 pF) eine hohe Einstellgenauigkeit ohne Verwendung von Feintrieben. Der Verhältniszweig mit den beiden 10.000 Ω - Widerständen R_3 und R_4 läßt sich durch den Schalter S_1 umpolen. Auf diese Weise kann die Symmetrie des Zweigs überprüft werden. Die Widerstände R_5, R_6 (je 10.000 Ω), R_7 (Wendelpotentiometer 25 Ω) und der Luftdrehkondensator C_3 (50 pF) bilden den Wagnerschen Hilfszweig. Die Anlage der Abschirmungen (kupferbelegte Hartpapierplatten) zwischen den verschiedenen Brückenzweigen geht aus Abb.4 hervor (gestrichelte Linien). Daten und Hersteller der einzelnen Bauelemente sind in Tab.1 zusammengestellt.

Die große Genauigkeit der Meßbrücke (± 0,01 % ; siehe Kap.I.3.) verlangt eine entsprechend empfindliche Nullanzeige, die im Folgenden beschrieben wird.

I.2.2.Der Nullindikator.

Das Meßsignal muß vor einer optischen oder akustischen Anzeige elektronisch verstärkt werden, falls eine Auflösung von 10^{-2} bis 10^{-4} % erreicht werden soll.Gewöhnliche elektronische Verstärker sind einseitig geerdet und können, da die Erdung über den Wagnerschen Hilfszweig erfolgt, nicht unmittelbar an die Indikatoreckpunkte C und D angeschlossen werden. Es wäre zwar grundsätzlich möglich, das Meßsignal mit Hilfe eines Transformators auf den Verstärker zu übertragen. Dieser würde jedoch infolge der frequenzabhängigen Eingangsimpedanz der Primärwicklung bei niedriger Meßfrequenz und großen Widerständen die Empfindlichkeit der Brücke sehr verringern. Außerdem induzieren Streufelder Spannungen in den Transformatorwicklungen, da eine vollkommene

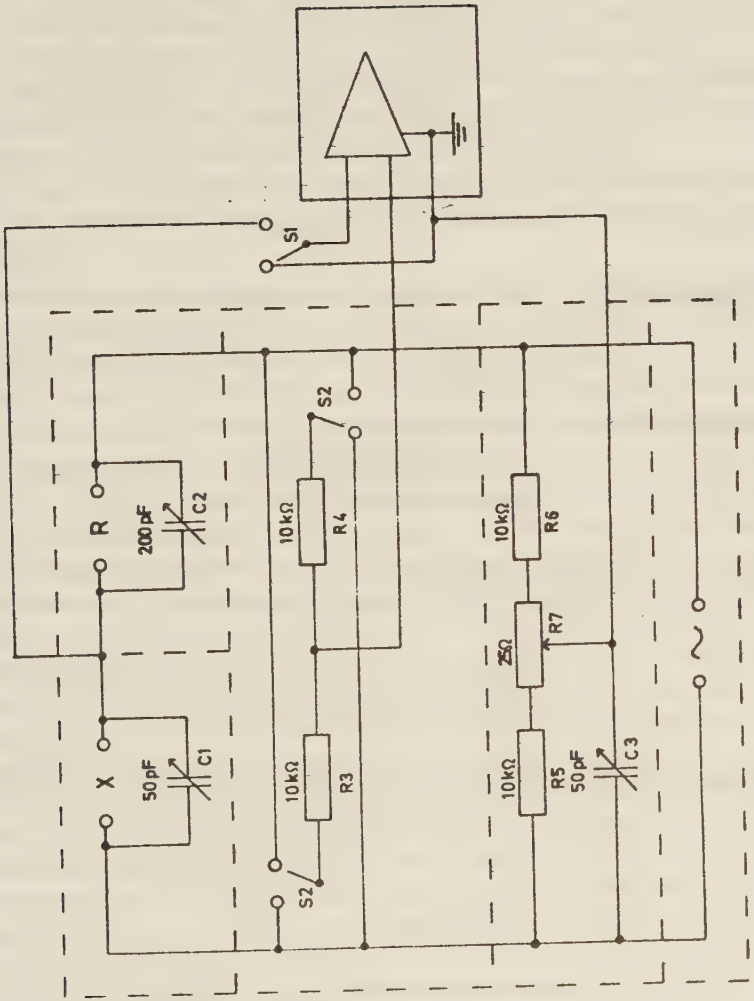


Abb.4 Wechselstrommeßbrücke.

Tab.1 Daten der wichtigsten Bauteile der Leitfähigkeitsmeßbrücke.

Widerstandsdekade, Typ 1106 b, Tettex AG Zürich	
Einstellbereich	: 10 x (10.000 + 1.000 + 100 + 10 + 1 + 0,1 Ω)
Genauigkeit	: 10.000 bis 10 Ω - Stufe ± 0,02 %; 1 Ω - Stufe ± 0,05 %; 0,1 Ω - Stufe ± 0,2 %
Temperaturkoeffizient	: ± 10^{-5} % °C
Frequenzfehler	: < 10^{-3} % bei 2.000 Hz
Verhältniswiderstände, Typ HFE 0809, Rosenthal-Isolatoren GmbH	
Werte	: je 10.000 Ω
Genauigkeit	: ± 0,01 %
Temperaturkoeffizient	: ± 10^{-6} % °C
Frequenzfehler	: vernachlässigbar im Tonfrequenzbereich, Zeitkonstante T < 10^{-8} sec
Widerstände des Wagnerschen Hilfszweiges, Typ RmL 65, Resista (R_5, R_6); Wendelpotentiometer, Novotechnik (R_7)	
Werte	: je 10.000 Ω, paarweise auf ± 0,01 % ausgesucht (R_5, R_6); 25 Ω (R_7)
Luftdrehkondensatoren, Kurzwellendrehkondensatoren mit Isolation aus Hochfrequenzkeramik, Hopt	
Werte	: 50 pF (C_1, C_3); 200 pF (C_2)

magnetische Abschirmung nicht möglich ist. Aus diesen Gründen ist man bestrebt, auf die Anwendung eines Transformators zu verzichten.

Luder [6] bringt die Indikatoreckpunkte C und D getrennt auf Erdpotential. Diese Arbeitsweise besitzt den Nachteil, daß der Abgleich des Wagnerschen Hilfszweigs mit dem gleichen Aufwand wie der Abgleich der Brücke durchgeführt werden muß. Die unmittelbare Messung der Spannung zwischen den Indikatoreckpunkten ist nach diesem Verfahren nicht möglich. Ein geringfügiger Fehlabgleich des Hilfszweigs, der die Potentiale von C und D in gleicher Weise verändert, wird ebenso wie ein Meßsignal, das aus einer Unsymmetrie der Hauptbrücke hervorgeht, verstärkt und angezeigt.

Diese Schwierigkeiten können aber mit einem Differenzverstärker [7,8] umgangen werden, der bekanntlich zwei erdfreie Eingänge besitzt und praktisch nur Gegentaktspannungen verstärkt. Für den Wagnerschen Hilfszweig können dann gewöhnliche elektronische Bauteile verwendet werden. Ein geringfügiger Fehlabgleich dieses Hilfszweigs bleibt ohne Einfluß auf das Meßergebnis.

Abb.5 zeigt das Schaltbild des Verstärkers, der eine hochohmige Differenzeingangsstufe mit paarweise ausgesuchten Sperrschichtfeldeffekttransistoren T_1 und T_2 in Kaskadenschaltung besitzt. Mit dem Trimmerwiderstand R_1 wird diese Verstärkerstufe symmetriert. An die galvanisch verbundenen Eingangsklemmen E_1 und E_2 wird ein Signal gelegt, das als Gleichtaktspannung nicht verstärkt werden soll. Der Trimmer wird auf ein Minimum der Ausgangsspannung (Punkt A in Abb.5) einjustiert. Der hohe Eingangswiderstand des Verstärkers (gegen Erde > 2 MΩ, differentiell > 4 MΩ) garantiert eine gleichmäßige Empfindlichkeit der Meßanordnung bis zu Widerständen von 100.000 Ω. Die Verstärkerstufen mit den Transistoren T_3 und T_4 in Emitterschaltung verstärken die Signalspannung ungefähr 2.000-fach. Die dynamische Gegenkopplung infolge der nur teilweise überbrückten Emitterwiderstände legt den Verstärkungsfaktor eindeutig fest. Die letzte Verstärkerstufe in Kollektorgrundschaltung mit dem Transistor T_5 besitzt einen niedrigen dynamischen Ausgangswiderstand und ermöglicht eine günstige Anpassung an eine niederohmige Gleichrichterschaltung.

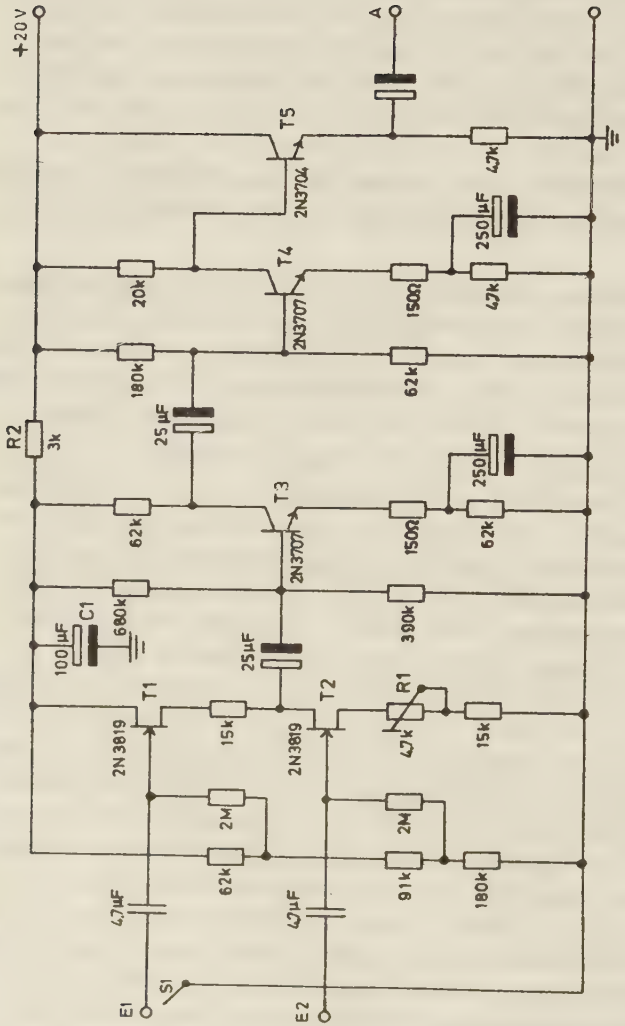


Abb.5 Differenzverstärker.

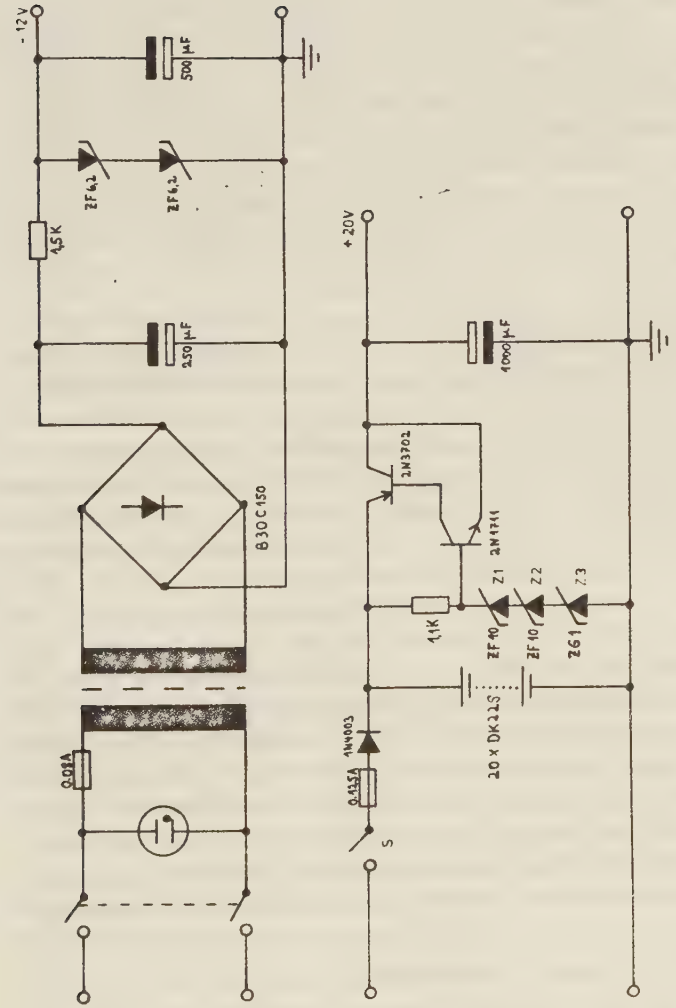


Abb.6 Netzteil des Nullindikators.

Die beiden ersten Verstärkerstufen sind über ein RC-Glied (R_2, C_1) entkoppelt, um Kippschwingungen zu unterdrücken.

Die Versorgungsspannung des empfindlichen Eingangsverstärkers muß brummfrei sein. Ein netzfreier Betrieb ist bei offenem Schalter S (Abb.6) aus einer Nickel-Cadmium-Batterie (20 x DK 225) möglich. Die Spannung der Batterie wird von Zenerdioden (Z_1, Z_2, Z_3) stabilisiert. Ein Verstärker mit den Transistoren T_1 und T_2 macht die Zenerspannung unabhängig von der Belastung. Der niedrige Ausgangswiderstand dieser Stabilisierungsschaltung verhindert das Auftreten von Kippschwingungen des Verstärkers über die Spannungsquelle. Bei Netzbetrieb wird die Nickel-Cadmium-Batterie (Schalter S in Abb.6 ist dann geschlossen) aus dem Netzteil des Tonfrequenzgenerators (Abb.9) aufgeladen und wirkt als Puffer.

Das verstärkte Meßsignal wird nach der Gleichrichtung von einem Drehspulinstrument angezeigt. Eine phasenempfindliche Gleichrichtung [9,10] erleichtert den Nullabgleich der Meßbrücke außerordentlich, da man sofort erkennt, in welcher Richtung die Brücke verstimmt ist. Das Prinzip des phasenempfindlichen Gleichrichters besteht darin, daß derselbe Oszillator, der die Brücke speist, auch den Meßgleichrichter synchron steuert. Diese Gleichrichtung ergibt nicht nur eine vorzeichenrichtige Anzeige, sondern auch eine große Störfestigkeit, da jedes Störsignal so auf beide Anzeigerichtungen des Meßinstrumentes verteilt wird, daß es sich im Zeitmittel aufhebt. Der Phasengleichrichter mißt nur die Komponente der Meßspannung U_M, die mit der Steuerspannung U_{St} in Phase ist. Die Empfindlichkeit des Phasengleichrichters ist direkt proportional dem Cosinus der Phasenverschiebung φ zwischen U_M und U_{St}. Der Abgleich der Blindkomponente wird an der maximalen Anzeigeempfindlichkeit erkannt ($\varphi = 0$). Dieses Abgleichverfahren ist jedoch langwierig und liefert falsche Ergebnisse, wenn im Verstärker selbst zusätzliche Phasenverschiebungen auftreten.

Ein nichtsynchronisierter Gleichrichter zeigt nur dann die Spannung Null an, wenn die Brücke vollkommen abgeglichen ist und ermöglicht einen schnellen Abgleich der Blindkomponente (Kapazität).

Die Verbindung beider Gleichrichter bietet den Vorzug, die Vorteile der phasenempfindlichen und nichtsynchronen Gleichrichtung auszunutzen, ohne aber deren Nachteile in Kauf nehmen zu müssen.

Die Gleichrichterschaltung ist aus Abb.7 ersichtlich. Das Referenzsignal wird dem Tonfrequenzgenerator (Abb.8) und im Punkt A einem Verstärker zugeführt. Durch Übersteuerung dieses Verstärkers wird aus der eingespeisten Sinusspannung eine Rechteckspannung erzeugt. Die beiden Transistoren T_1 und T_2 werden im Gegentakt getastet. Die um 180° verschobenen Rechteckspannungen an den Kollektorwiderständen R_1, R_2 dieser Transistoren schalten über die Dioden D_1, D_2 zwei Feldeffekttransistoren T_3, T_4 abwechselnd ein und aus. Die Widerstände R_3, R_4, R_5 ergänzen diese Transistoren zu einer synchronisierten Gleichrichterbrücke, die mit R_5 symmetriert wird. Das Meßsignal wird im Punkt B eingespeist und außer dem Phasengleichrichter noch einer weiteren Verstärkerstufe mit dem Transistor T_5 zugeführt. Die Siliziumdiodenbrücke D richtet das Meßsignal unabhängig von der Phasenlage gleich; die relativ große Flußspannung der Siliziumdioden (0,6 V) erfordert die zusätzliche Verstärkung. Der Umschalter S schließt das Meßinstrument wahlweise an eine der Gleichrichterschaltungen an. Die Anzeigeempfindlichkeit läßt sich mit dem Potentiometer R_6 einstellen (max. $2 \cdot 10^{-6}$ bei einer Brückenspeisespannung von 3 V). Die Speisespannung der Gleichrichterschaltung (12 V) wird dem stabilisierten Netzteil gemäß Abb.6 entnommen.

I.2.3.Der Tonfrequenzgenerator.

Der Speisespannungsgenerator wurde im Hinblick auf die besonderen Bedürfnisse der Leitfähigkeitsmessung bei Benutzung eines wassergefüllten Thermostaten (siehe Kap.III) konstruiert. Die in Stufen einstellbaren Meßfrequenzen liegen daher im unteren Tonfrequenzbereich (8 bis 1.420 Hz). Der Generator besitzt einen Transformatorausgang, da eine Erdung der Brücke über die Spannungsquelle nicht erfolgen darf. Besonderer Wert wurde auf die Erzeugung einer möglichst reinen Sinusspannung gelegt. Ein größerer Oberwellenanteil stört den exakten Abgleich der Brücke, da die Impedanz der Meßzelle frequenzabhängig ist (siehe Kap.II.1.).

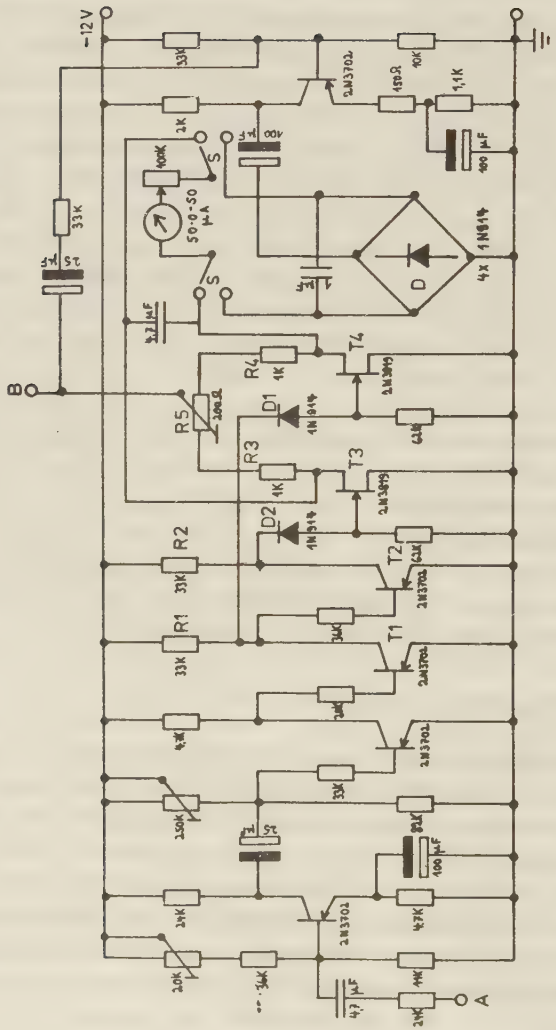


Abb.7 Gleichrichterschaltung.

Die Schaltung nach Abb.8 enthält als frequenzbestimmendes Glied eine Wien-Robinson-Brücke (R, C), die sich stufenweise auf verschiedene Frequenzen einstellen läßt. An die Wien-Robinson-Brücke schließt sich ein Verstärker mit den beiden komplementären Transistoren T_1 und T_2 an, dessen Verstärkung einen genau definierten Wert (Verstärkung 3 bei einer idealen Wien-Robinson-Brücke) haben muß. Ist die Verstärkung zu groß, wird der Generator übersteuert, bei zu kleiner Verstärkung reißen die Schwingungen ab. Die Einstellung der richtigen Verstärkung erfolgt über eine automatisch geregelte Gegenkopplung. Die gleichgerichtete Oszillatorspannung (Diode D) wird über ein Siebglied dem Gitter des Feldeffekttransistors T_3 zugeführt, der im Gegenkopplungszweig liegt. Mit wachsender Ausgangsspannung nimmt der Widerstand dieses Transistors zu und setzt die Verstärkung herab. Die Amplitude der Oszillatorspannung wird auf diese Weise begrenzt und stabilisiert. Der anschließende Leistungsverstärker ist nach einem geringfügig abgeänderten Schaltungsvorschlag der Firma RCA aufgebaut (Bausatz AB/ATC - 403 - 15). Die Ausgangsspannung des Verstärkers wird über einen Schalenkern-Transformator in die Brücke eingespeist. Primär- und Sekundärwicklung des Transformators sind elektrostatisch voneinander abgeschirmt. Ein Wagnerscher Hilfszweig mit einem großen Abgleichbereich auf der Sekundärseite des Transformators ermöglicht eine erste grobe Symmetrierung der gesamten Meßanlage.

Der Generator erzeugt Frequenzen von 8, 19, 32, 50, 66, 75, 95, 159, 310, 745 und 1.420 Hz bei einem Klirrfaktor unter 0,5% . Die Ausgangsspannung (Sekundärspannung des Transformators) läßt sich kontinuierlich zwischen 0 und 4 V einstellen.

Die Speisespannung des Tonfrequenzgenerators liefert ein stabilisierter Netzteil (Abb.9).

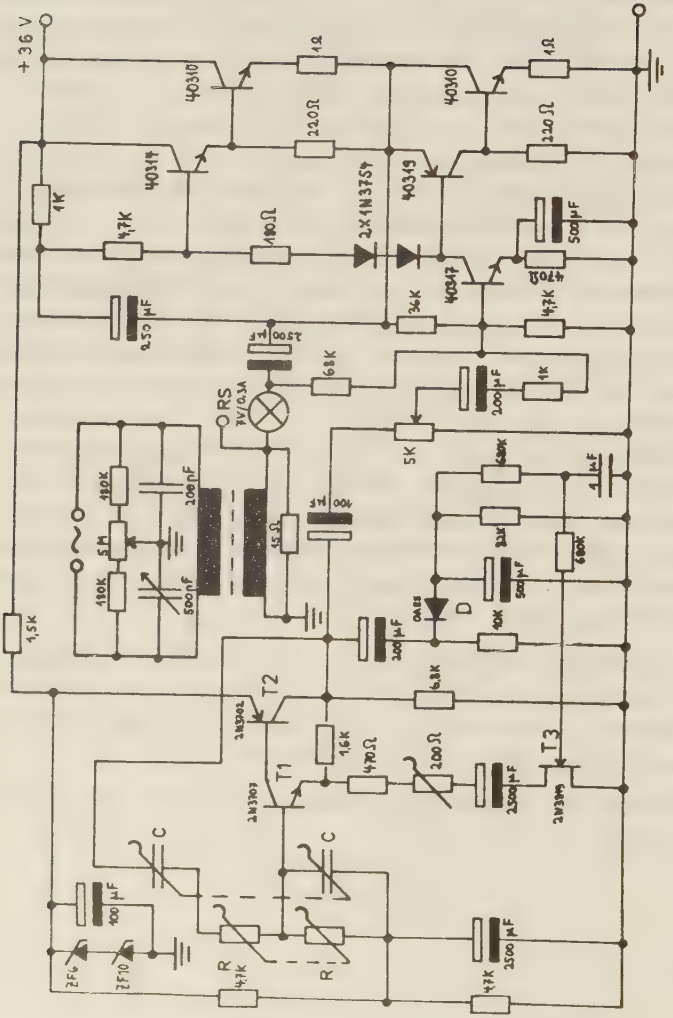


Abb.8 Tonfrequenzgenerator.

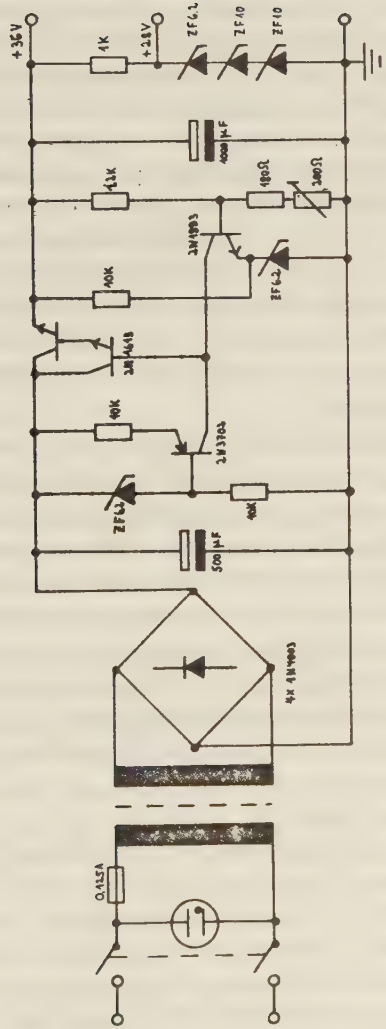


Abb.9 Netzteil des Tonfrequenzgenerators.

I.3. Die Genauigkeit der Meßbrücke für Ohmsche Widerstände.

Die Eichtoleranzen der Brückennormale begrenzen die erreichbare Absolutgenauigkeit der Widerstandsmessung. Der Hersteller (Tettex AG,Zürich) gibt für die verwendete Widerstandsdekade 1106 b einen Fehler von ± 0,02 % für die 10.000 bis 10 Ω - Stufen an (siehe Tab.1). Diese Dekaden wurden mit einer Präzisionsgleichstrombrücke (MT 81, Otto Wolff,Berlin; Eichgenauigkeit ± 0,01 %) überprüft. Für die 10.000 Ω - Dekade betrug die Abweichung max. 0,002 % . Im Falle der 1.000 Ω -, 100 Ω - und 10 Ω - Dekaden konnte keine größere Differenz als 0,01 % festgestellt werden. Der Eichfehler der Dekade 1106 b ist kleiner als der Hersteller angibt und liegt bei ± 0,01 % . Die Widerstände des Verhältniszweigs R_3 und R_4 (Abb.4) müssen paarweise gleich sein. Die Symmetrie des Verhältniszweigs läßt sich durch Umschalten dieses Brückenzweigs überprüfen (Schalter S_1 in Abb.4). Die Unsymmetrie beträgt 0,003 % und ist damit gegenüber dem Eichfehler der Dekade zu vernachlässigen.

Bei Wechselstrommessungen treten zusätzliche Fehler durch Kopplungen der Brückenzweige untereinander, dielektrische Verluste und Phasenverschiebungen auf, die gegenüber der Eichgenauigkeit der Brückennormale vernachlässigbar sein müssen. Die Frequenzfehler der Brücke lassen sich durch Messungen an Widerständen mit sehr kleiner Zeitkonstante $T = tg\,\varphi/\omega$ festlegen.[*]

Der Abgleichvorgang der beschriebenen Meßbrücke soll im Zusammenhang mit diesen Kontrollmessungen im einzelnen dargelegt werden. Bei Messungen an Ohmschen Widerständen beginnt man zweckmäßig bei den niedrigsten Meßfrequenzen. Die Indikatoreckpunkte C und D der Meßbrücke (Abb.4) liegen an den Eingangsklemmen E_1 und E_2 des Differenzverstärkers (Abb.5). Unter Benutzung des Synchrondetektors (Kap.I.2.2.) wird der Ohmsche Widerstand mit der Dekade abgeglichen, anschließend die Kapazität mit Hilfe der Drehkondensatoren C_1 und C_2 unter Verwendung des phasenunabhängigen Gleichrichters, der auch den nachfolgenden Abgleich des Wagnerschen Hilfszweigs bei geerdeter Eingangsklemme E_1 (Schalter S_2 in Abb.4) anzeigt. Der Wagnersche Hilfszweig muß nach der

[*] Hierzu dienten Metallfilmwiderstände vom Typ Vishay-RIG HPE 2013 ($T < 10^{-8}$ sec) und ein Metallschichtwiderstand vom Typ Resista RmL 65 (siehe Tab.2).

ersten Justierung nur noch wenig nachgestellt werden. Der Abgleich wird in der beschriebenen Reihenfolge wiederholt, bis die Punkte C und D auf Erdpotential liegen. Mit zunehmender Frequenz muß der kapazitive Abgleich mit wachsender Sorgfalt durchgeführt werden, während der Abgleich des Ohmschen Widerstands erhalten bleibt.

Die Ergebnisse der Kontrollmessungen sind in Tab.2 aufgeführt. Im Falle des 100.000 Ω - Widerstands treten Abweichungen mit zunehmender Frequenz auf. Bei 745 Hz ergibt sich bereits eine Differenz von 0,03 % gegenüber 32 Hz. Bei großen Widerständen und hoher Frequenz ist ein exakter Phasenabgleich schwierig. Außerdem machen sich unter diesen Bedingungen kapazitive Kopplungen innerhalb der Meßbrücke bemerkbar. Bei Leitfähigkeitsmessungen an Elektrolytlösungen finden hohe Frequenzen nur bei kleinen Elektrolytwiderständen Anwendung (Kap.II.4.), sodaß die festgestellte Abweichung die Anwendungsmöglichkeit der Brücke in keiner Weise einschränkt.

Für einen 25.000 Ω - Widerstand liegt die Abhängigkeit von der Frequenz im Bereich zwischen 32 und 1.420 Hz unter 0,01 % . Bei einer Auflösung von 0,001 % ist für einen Widerstand von 6.800 Ω keine Frequenzabweichung feststellbar.

Mit der beschriebenen Meßanordnung sind Leitfähigkeitsmessungen an Elektrolytlösungen grundsätzlich mit der gleichen Genauigkeit wie an Ohmschen Widerständen möglich. Die elektrolytgefüllte Meßzelle stellt jedoch eine kompliziert aufgebaute Impedanz dar, aus der für die Untersuchungen im Rahmen der Leitfähigkeitstheorie der Elektrolytwiderstand exakt bestimmt werden muß. Die Wahl der dazu notwendigen Meßbedingungen und eine geeignete Zellenkonstruktion sollen im Folgenden dargelegt werden.

Tab.2 Frequenzfehler der Meßbrücke.

Metallfilmwiderstand, Vishay-RIG HFE 2013, 100 KΩ

Frequenz :	32	66	95	159	310	745	Hz
ΔR/R [*] :	0	0	0,002	0,004	0,01	0,03	%

[*] bezogen auf $R_{32\ Hz}$ = 100.004 Ω

Metallfilmwiderstand, Vishay-RIG HFE 2013, 25 KΩ

Frequenz :	32	66	159	310	745	1.420	Hz
ΔR/R [*] :	0	0	0	0	0,004	0,007	%

[*] bezogen auf $R_{32\ Hz}$ = 25.000 Ω

Metallschichtwiderstand, Resista RmL 65, 6,8 KΩ

Frequenz :	32	66	159	310	745	1.420	Hz
ΔR/R :			< 0,001				%

K A P I T E L II

Die Bestimmung des Elektrolytwiderstandes .

Das elektrische Ersatzschaltbild der mit einer Elektrolytlösung gefüllten Meßzelle wurde im vorangehenden Kapitel als Parallelschaltung eines Widerstandes und eines Kondensators dargestellt. Mit diesem Schaltelement als Bestandteil der Brücke wurde der Abgleichvorgang diskutiert. Im Folgenden ist die aufgestellte Hypothese zu begründen und die Bedingungen für ihre Realisierbarkeit anzugeben.

II.1. Das elektrische Ersatzschaltbild der Leitfähigkeitsmeßzelle.

Der elektrische Strom wird der Elektrolytlösung durch ein Elektrodenpaar aus Metall (meist Platin), das in die Lösung eintaucht, zugeführt. Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus ändern sich beim Durchschreiten der Phasengrenze. Der elektrisch geladenen Elektrode steht eine Schicht aus polarisierten Lösungsmittelmolekülen gegenüber. Ein Ion, das sich zur Elektrode bewegt, muß eine zusätzliche Energieschwelle in der Phasengrenze überwinden. Dies führt zu einer Anhäufung von Ionen eines Vorzeichens in der Phasengrenze und zur Ausbildung einer Raumladung. Die Stromstärke in der Phasengrenzschicht ist kleiner als im Elektrolyten einerseits oder in der Zuführung andererseits. Die Phasengrenze wirkt daher wie ein Kondensator und läßt sich elektrisch durch die Kapazität C_p der Phasengrenze und einen parallel geschalteten Widerstand R_D (Durchtrittswiderstand) beschreiben (Abb.10).

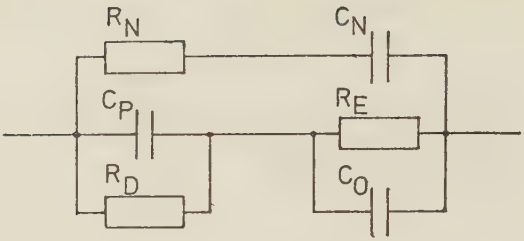


Abb.10 Elektrisches Ersatzschaltbild der Meßzelle.

Die Anordnung der Elektroden erzeugt mit der Elektrolytlösung als Dielektrikum eine weitere Kapazität C_O parallel zum Elektrolytwiderstand R_E. Außerdem besitzt die Zelle eine Nebenschlußimpedanz aus R_N und C_N, die aus der Kapazität der Zuleitungen untereinander und gegen den stromführenden Elektrolyten über das verlustbehaftete Dielektrikum der Umgebung resultiert. Taucht die Meßzelle zur Thermostatisierung in ein Wasserbad ein, so ist die Kapazität C_N groß und der Widerstand R_N relativ klein. Damit muß sich die Nebenschlußimpedanz bei großen Elektrolytwiderständen und hohen Meßfrequenzen störend auswirken. Dieser sogenannte Parkereffekt [4] wurde von Jones und Bollinger [11] systematisch untersucht, die eine quadratische Abhängigkeit des relativen Fehlers $\Delta R/R_E$ von der Meßfrequenz ω und vom Elektrolytwiderstand R_E nach der Beziehung

$$\Delta R/R_E = - (R_E R_N + R_E^2)\ \omega^2\ C_P^2$$

fanden. Von diesen Autoren wurde als Badflüssigkeit Mineralöl vorgeschlagen, das eine niedrige Dielektrizitätskonstante und einen hohen spezifischen Widerstand besitzt. Nachteilig ist die gegenüber Wasser geringere Wärmeleitfähigkeit und größere Viskosität, wodurch die Temperaturgenauigkeit des Thermostaten beeinträchtigt wird.

II.2. Die Konstruktion der Meßzelle.

Die elektrischen Eigenschaften der Meßzelle lassen sich in weiten Grenzen variieren. Die Zelle muß dem gestellten Meßproblem so angepaßt werden, daß die Gesamtimpedanz möglichst weitgehend von dem gesuchten Elektrolytwiderstand R_E bestimmt wird [12]. An Hand des elektrischen Ersatzschaltbildes sind die erforderlichen Maßnahmen abzuleiten. Die Kapazität der Phasengrenze soll möglichst groß und damit die Phasengrenzimpedanz klein sein. Dieses Ziel läßt sich durch große Elektroden in Verbindung mit einer nicht zu kleinen Zellenkonstante erreichen. Die Nebenschlußimpedanz kann durch eine kapazitätsarme Stromzuführung und eine geringe Streuung der elektrischen Feldlinien innerhalb der Zelle vernachlässigbar klein gemacht werden. Eine von Barthel und Schwitzgebel [13] beschriebene Meßzelle ist nach diesen Richtlinien konstruiert (Abb.11).

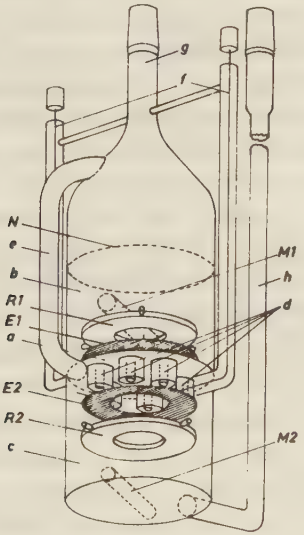


Abb.11 Die Leitfähigkeitsmeßzelle von Barthel und Schwitzgebel.

a: Zwischenboden
d: Kapillaren
e: Entlüftungsrohr
g: Verbindung zum Schutzgas

E: platinierte Pt-Elektroden
N: Flüssigkeitsniveau während der Leitfähigkeitsmessung

b: obere Elektrodenkammer
c: untere Elektrodenkammer
f: Stromzuführung(Cu-Draht)
h: Rohr zum Füllen und Leeren der Zelle

M: Magnetrührer
R: Glasringe zur Trennung von Elektroden- u. Rührerraum

Zwischen den scheibenförmigen Platinelektroden (E) befindet sich ein Zwischenboden mit ringförmig angeordneten Kapillaren (Gesamtquerschnitt 0,611 cm^2), die in erster Näherung die Zellenkonstante festlegen. Durch diese Konstruktion wird eine große Elektrodenoberfläche (Oberfläche jeder Elektrode 6,28 cm^2) bei einer verhältnismäßig großen Zellenkonstante (ca. 1,5 cm^{-1}) erreicht, ohne daß die Elektroden weit voneinander entfernt sind. Das elektrische Feld innerhalb der Meßzelle streut daher nur wenig.

Mit dieser Zelle können Messungen bei einer Frequenz von 50 Hz in einer von Walisch und Barthel [14] beschriebenen Brücke bis zu Widerständen von 2.000 Ω herab mit einer Genauigkeit von 0,03 % durchgeführt werden. Die Elektroden müssen allerdings zur Erzielung einer großen Oberfläche nach einem von Jones und Bollinger [15] angegebenen Verfahren mit einer bleihaltigen Lösung von Hexachloroplatin-(IV)-Säure platiniert werden. Diese Zelle ist jedoch ungeeignet für die geplanten Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von sehr verdünnten Elektrolytlösungen, hier Cäsiumpropylat-(1) in n-Propanol. Aus den bekannten Leitfähigkeitsdaten von Cäsiumpropylat-(1) in n-Propanol bei 25°C [16] läßt sich für eine Temperatur von 5°C bei einer Konzentration von 10^{-4} mol/l eine spezifische Leitfähigkeit von 10^{-6} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ erwarten. Der Elektrolytwiderstand würde für eine Zellenkonstante von 1,5 cm^{-1} bei $1{,}5 \cdot 10^6$ Ω liegen. Für genaue Leitfähigkeitsmessungen muß der Elektrolytwiderstand jedoch zwischen 1.000 Ω und 100.000 Ω liegen, wenn der Einfluß der in Serie oder parallel zum Elektrolytwiderstand liegenden Impedanzen vernachlässigbar sein soll.

Eine oberflächenreiche Platinierung ist ebenfalls bedenklich, da sie Ionen adsorbiert und damit in sehr verdünnten Lösungen Konzentrationsfehler verursacht. Blanke oder grau - platinierte Elektroden, die man nach einer von Ives und Hills [17] angegebenen Vorschrift erhält, sind bei Präzisionsmessungen zu bevorzugen.

Die geplanten Untersuchungen machten die Konstruktion einer neuen Meßzelle nach diesen Gesichtspunkten notwendig. Hierbei wurde eine Zellenkonstante von ca. 0,1 cm^{-1} erreicht. Die Elektroden wurden grau platiniert. Abb.12 zeigt die Konstruktionsmerkmale der Meßzelle, die im Aufbau der in loc. cit. [13] beschriebenen Zelle entspricht.

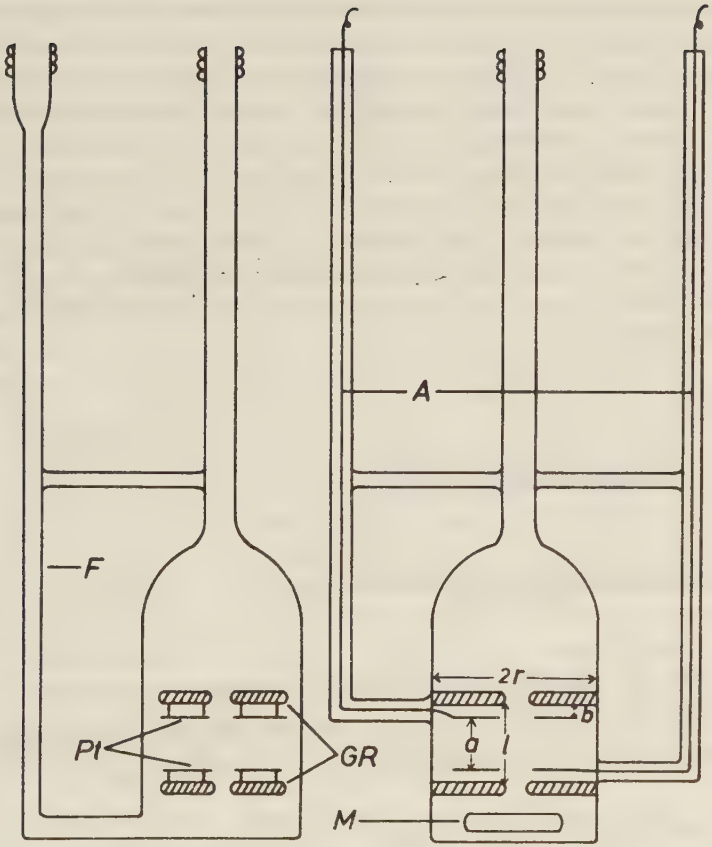


Abb.12 Leitfähigkeitsmeßzelle mit kleiner Zellenkonstante.

A: Stromzuführung
F: Rohr zum Füllen und Entleeren der Zelle
M: Magnetstab
Pt: platinierte Platinelektroden
GR: Glasringe (Träger der Elektroden)

Der Leiterquerschnitt wird nicht durch enge Leitungswege in einem Zwischenboden bestimmt. Durch diese Maßnahme wurde eine Zellenkonstante von ca. 0,1 cm^{-1} erreicht. Besondere Beachtung wurde der Temperaturabhängigkeit der Zellenkonstante geschenkt. Aus diesem Grunde ist der Elektrodenabstand (a) von 0,8 cm verhältnismäßig groß. Die scheibenförmigen, in der Mitte gelochten Elektroden aus Platinblech von 0,2 mm Stärke (äußerer Durchmesser 3,0 cm; innerer Durchmesser 0,4 cm) sind mit Platindrähten von 0,4 mm Durchmesser in Zwischenböden aus Glas (GR) befestigt. Der Abstand (b) zwischen den Glasböden und den Elektroden beträgt ca. 0,2 cm, der gegenseitige Abstand (l) der Glasböden 1,2 cm. Der Querschnitt $q = \pi r^2$ des zylinderförmigen Glaskörpers und der Elektrodenabstand $a = l - 2b$ bestimmen in erster Näherung die Zellenkonstante A.

$$A = \frac{l - 2b}{q}$$

Der relative Temperaturkoeffizient

$$\frac{dA}{Adt} = \frac{(dl/dt - 2\, db/dt)\, q - dq/dt\, (l - 2b)}{q\, (l - 2b)}$$

mit $\frac{dq}{dt} = 2\pi r \frac{dr}{dt}$ errechnet sich aus den Konstruktionsdaten: $l = 1{,}2$ cm, $b = 0{,}2$ cm, $r = 2{,}0$ cm und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Pyrexglas (α_g) und Platin (α_{Pt}):

$$\alpha_g = 3{,}6 \cdot 10^{-6}\ grad^{-1} = \frac{dl}{ldt} = \frac{dr}{rdt}$$

$$\alpha_{Pt} = 9 \cdot 10^{-6}\ grad^{-1} = \frac{db}{bdt}$$

zu $-9 \cdot 10^{-6}\ grad^{-1}$. In einem Temperaturintervall von 5 bis 35°C (in diesem Temperaturintervall wurden die Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt) liegt die maximale Abweichung bei 0,02 % . Sie wurde bei der Auswertung der Meßergebnisse nicht berücksichtigt.

II.3. Die Leitfähigkeitsmeßapparatur.

Die Meßzelle wird zu Leitfähigkeitsuntersuchungen im Zusammenspiel mit einer Apparatur verwendet, die die Darstellung der Elektrolytlösung und deren Einschleusen in die Meßzelle unter Schutzgas gestattet.

Abb.13 zeigt die Leitfähigkeitsmeßapparatur, die aus dem Mischgefäß M (900 ml Inhalt), der Meßzelle Z und dem Gassättigungsgefäß GS besteht. Die Schleuse Sch erlaubt die Zugabe von flüssigem Alkaliamalgam unter Schutzgas zur Lösungsmittelprobe im Mischgefäß M aus einer Wägebürette (Abb.23, Kap.IV.3.). Wasserdicht gekapselte Rührmotoren RM unter dem Mischgefäß M und der Meßzelle Z erlauben ein intensives Durchmischen der Lösungen. Zelle, Mischgefäß und Gassättigungsgefäß sind untereinander durch Glasrohrteile unter Verwendung von Gewinderohren (Quickfit) mit Dichtungsscheiben aus Butylkautschuk gasdicht verbunden.

Die Lösungsmittelprobe wird aus einem Vorratsgefäß (Abb.14) durch den Einfüllstutzen S in das Mischgefäß geschleust. Die Meßlösung läßt sich mit lösungsmitteldampfgesättigtem Stickstoff (die Reinigung des Flaschenstickstoffs wird in Kap.IV.1. beschrieben) in die Zelle drücken und umgekehrt. Ein Vierwegehahn H_1 leitet den Stickstoff in die Zelle (bzw. ins Mischgefäß) und läßt das verdrängte Gasvolumen aus dem Mischgefäß (bzw. aus der Zelle) nach außen entweichen. Mischgefäß, Meßzelle und Gassättigungsgefäß sind mit Klammern an einem halbkreisförmigen Deckel aus PVC befestigt. Die gesamte Einheit taucht in den in Kap.III beschriebenen Thermostaten, der von dem PVC - Deckel abgeschlossen wird.

II.4. Die Bestimmung des Elektrolytwiderstandes aus der Frequenzabhängigkeit.

Durch die beschriebene Zellenkonstruktion wird erreicht, daß die Gesamtimpedanz nur eine kleine kapazitive Komponente besitzt. Unter Vernachlässigung der Nebenschlußimpedanz und des Durchtrittswiderstandes R_D läßt sich die Impedanz der Zelle durch die Parallelschaltung einer Kapazität und eines Ohmschen Widerstandes darstellen, wenn man die in Serie liegende Kapazität C_D der Phasengrenze in eine Parallelkapazität transformiert (Abb.15).

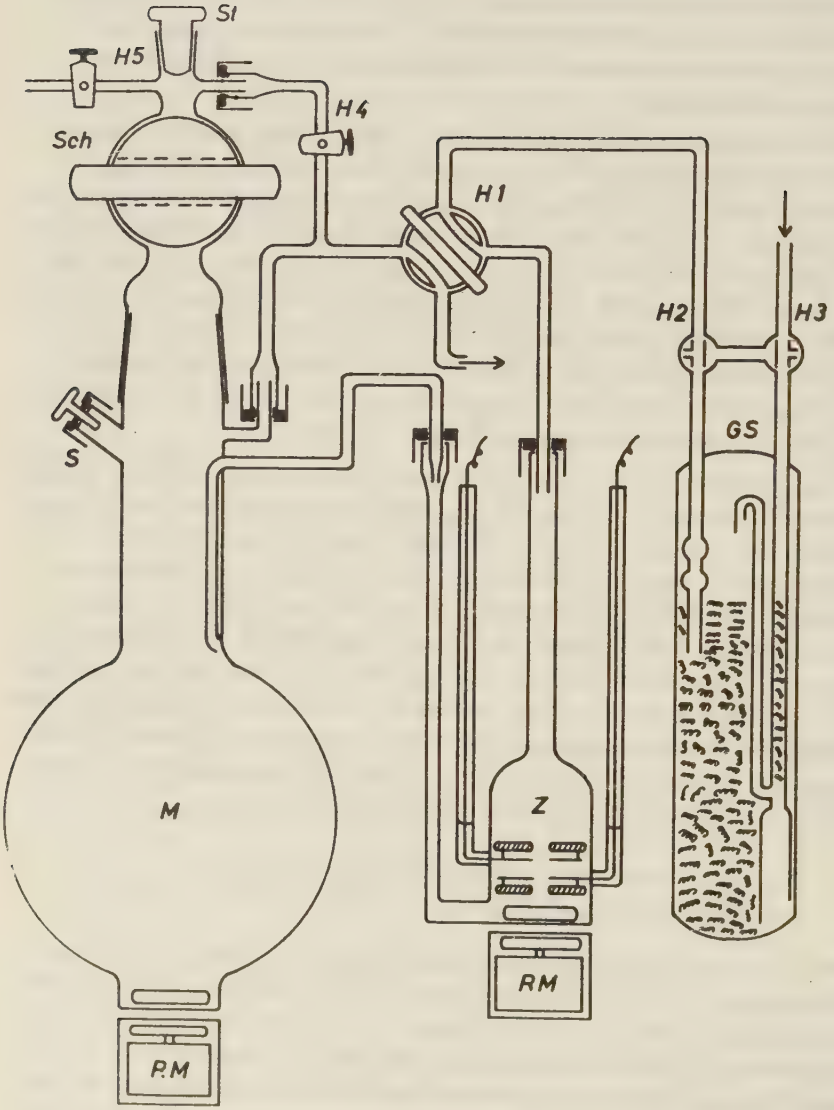


Abb.13 Leitfähigkeitsmeßapparatur.

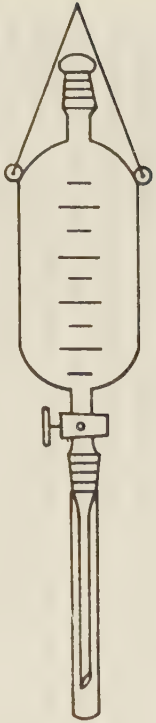
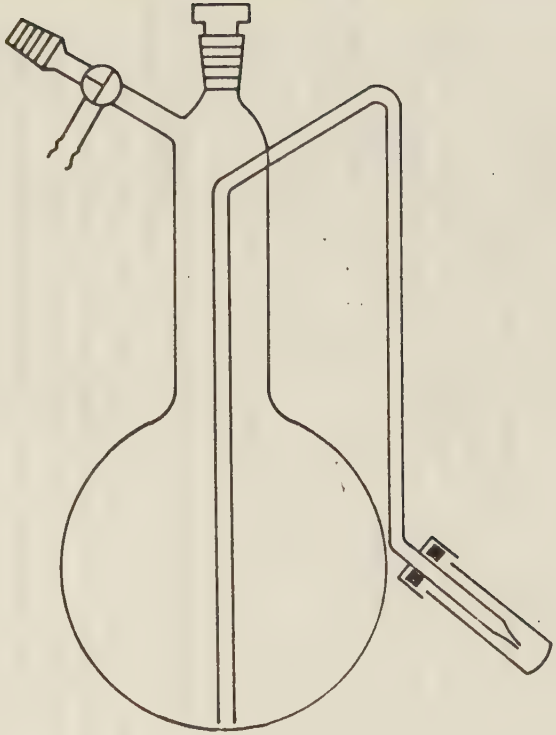


Abb.14 Wägebürette



Vorratsgefäß

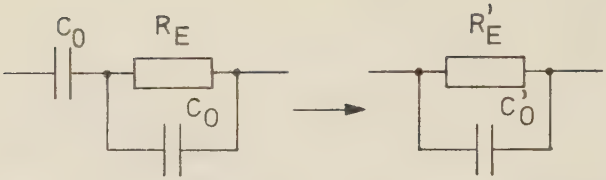


Abb.15 Transformation von C_D in eine Parallelkapazität.

Diese Transformation ist frequenzabhängig. Der gemessene Widerstand R'_E entspricht nur dann dem wahren Elektrolytwiderstand R_E, wenn die Impedanz der Phasengrenze verschwindet. Bei Zellen mit blanken oder grau-platinierten Elektroden ist dies für eine Fehlerschranke von 0,01 % bei Elektrolytwiderständen unter 10.000 Ω nur für relativ hohe Frequenzen der Fall. Die Anwendung hoher Meßfrequenzen (über 2.000 Hz) führt aber bei Verwendung von wassergefüllten Temperaturbädern nicht zum Ziel, da dann wiederum die Nebenschlußimpedanz die Genauigkeit der Messungen in Frage stellt. Bei Kenntnis des Frequenzgangs des gemessenen Elektrolytwiderstandes R'_E läßt sich R_E durch Extrapolation auf die Frequenz unendlich bestimmen. Der Frequenzgang muß empirisch ermittelt werden, da sich eine allgemeine Gesetzmäßigkeit nicht angeben läßt [12]. In der Literatur werden Frequenzabhängigkeiten der Form $R'_E = f(\omega^{-n})$ beschrieben; n liegt zwischen 0,3 und 1,5 [12]. Für grau-platinierte Platinelektroden hat sich eine graphische Auftragung von R'_E gegen ω^{-1} bewährt [18]. Diese Form der Frequenzabhängigkeit konnte durch zahlreiche Messungen bestätigt werden und ist in Abb.16 für eine Lösung von Tri-i-amylammoniumpikrat in n-Propanol graphisch dargestellt. Aus der Auftragung ist ersichtlich, daß die Relation $R'_E = f(\omega^{-1})$ für einen großen Frequenzbereich von 1.420 bis 159 Hz gut erfüllt ist. Bei dieser guten linearen Abhängigkeit ist eine sichere Extrapolation auf unendliche Frequenz möglich. Der extrapolierte Wert und der bei 159 Hz (niedrigste Meßfrequenz) gemessene Elektrolytwiderstand weichen nur um 0,1 % voneinander ab. Die Extrapolation erfolgt also aus einem Bereich, der bei kleinem Widerstandsgang nur einen kurzen Extrapolationsweg verlangt. Die Messung des Elektrolytwiderstandes in einem großen Frequenzbereich bietet die einzige Möglichkeit, genaue Leitfähigkeitsdaten zu ermitteln. Aus dem experimentell

gefundenen Frequenzgang läßt sich überdies das Verhalten der Meßzelle als Impedanz erkennen und der für eine Extrapolation zulässige Frequenzbereich festlegen.

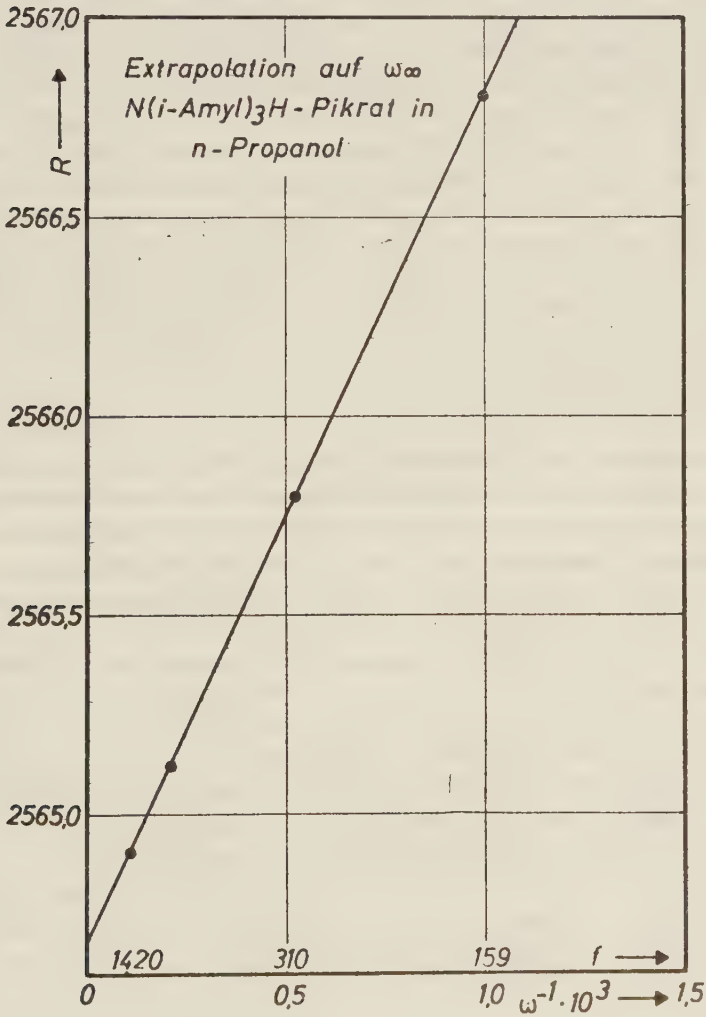


Abb.16 Frequenzabhängigkeit der Elektrolytimpedanz.

II.5. Die Eichung der Meßzellen.

Die Eichung von Leitfähigkeitsmeßzellen läßt sich mit wäßrigen Kaliumchlorid-Lösungen bekannter Konzentration mit einer Genauigkeit von 0,01 % nach einer von Lind und Zwolenik [19] angegebenen Leitfähigkeitsgleichung durchführen. Dieses Verfahren ist auf Zellenkonstanten in der Größenordnung von 1 cm^{-1} beschränkt. Die Bestimmung einer Zellenkonstante von 0,1 cm^{-1} würde sehr verdünnte Kaliumchlorid-Lösungen (10^{-4} bis 10^{-3} mol/l) erfordern, deren exakte Leitfähigkeit nicht ermittelt werden kann; denn die Unsicherheit in der Lösungsmittelkorrektur würde Fehler bis zu 0,1 % verursachen. Aus diesem Grunde werden Zellenkonstanten, die wesentlich kleiner als 1 cm^{-1} sind, durch Vergleichsmessungen gegen eine Referenzzelle bekannter Zellenkonstante (ca. 1 cm^{-1}) bestimmt. Als Referenzzelle diente die von Barthel und Schwitzgebel [13] beschriebene Zelle, die neu geeicht wurde.

II.5.1. Versuchsdurchführung.

Vor Beginn einer Leitfähigkeitsmessung werden Meßzelle und Mischgefäß mehrfach mit destilliertem Wasser und anschließend mit Aceton p.a. (Merck) sorgfältig gespült. Die zusammengebaute Leitfähigkeitsmeßapparatur, die in den Thermostaten eintaucht (Kap.III), wird mit einem trockenen Stickstoffstrom von ca. 10 l/h drei Stunden lang gespült. Die Dreiwegehähne H_2 und H_3 (Abb.13) erlauben dabei, das Sättigungsgefäß GS zu umgehen. Mit Hilfe des Vierwegehahns H_1 wird der Gasstrom abwechselnd in das Mischgefäß M oder in die Zelle Z eingelassen. Die trockene Apparatur wird anschließend mit lösungsmitteldampfgesättigtem Stickstoff gefüllt. Die Lösungsmittelprobe (Leitfähigkeitswasser aus einem Ionenaustauscher im Falle der Messungen zur Bestimmung der Zellenkonstante) wird in einem Vorratsgefäß eingewogen (Abb.14) und mit Stickstoff in die Apparatur gedrückt. Der Gewinderohrstutzen S am Mischgefäß erlaubt das Abdichten des Einfüllrohres durch eine Schraubkappe mit Butylkautschukdichtungsring. Solange die Apparatur offen ist, strömt Stickstoff aus und verhindert das Eindringen von Luft. Die Rückwägung des entleerten Vorratsgefäßes liefert die eingefüllte Lösungsmittelmenge. Verluste durch Ver-

dampfung können nicht auftreten, da die Apparatur vorher mit gesättigtem Stickstoff gefüllt worden war.

Ein Teil der Lösungsmittelprobe wird in die Zelle gedrückt und nach kurzem Rühren wieder in das Mischgefäß umgefüllt. Dieser Vorgang wird etwa fünfmal wiederholt. Die gefüllte Zelle wird dann 15 min lang unter Rühren thermostatisiert. Der Lösungsmittelwiderstand wird, da die Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels nicht im Meßbereich der Brücke liegt, aus der Parallelschaltung der Zelle mit einem Normalwiderstand von 100.000 Ω bestimmt. Die Messungen werden bei niedriger Frequenz (32 Hz) durchgeführt und so lange wiederholt, bis ein konstanter Wert erhalten wird.

Die zur Eichung der Referenzzelle benötigten verdünnten Kaliumchlorid-Lösungen werden durch schrittweises Konzentrieren hergestellt. Hierzu wird eine konzentrierte Stammlösung mittels einer Wägebürette eingewogen und in gleicher Weise wie die Lösungsmittelprobe in die Apparatur eingeschleust. Nach mehrfachem (7- bis 8-maligem) Mischen des Inhalts von Zelle und Mischgefäß kann der Elektrolytwiderstand auf 0,01 % reproduziert werden. Der Temperaturausgleich in der Zelle ist nach 10 bis 15 min beendet. Der Widerstand ändert sich nach dieser Zeit nicht mehr.

Die Kaliumchlorid-Stammlösung wurde aus Kaliumchlorid vom Reinheitsgrad ELH (Merck) und bidestilliertem Wasser bereitet. Das fein pulverisierte Kaliumchlorid wurde im Trockenschrank bei 150°C und anschließend im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

Die Einwaagen von ungefähr 4 g Kaliumchlorid und 150 g Wasser erfolgten auf einer Mettler - Halbmikrowaage B5 mit einer Genauigkeit von ± 0,1 mg. Die Konzentration der Stammlösung ist daher nur mit einem Fehler von 0,005 % behaftet. Die Stammlösung wurde in Proben von ca. 5 g mit der gleichen Genauigkeit eingewogen. Die Bestimmung des Elektrolytwiderstandes ist auf 0,01 % sicher (Extrapolation auf unendliche Frequenz). Eine Genauigkeit von 0,01 % wird bei den Einzelbestimmungen jedoch nicht erreicht. Die Korrektur der Leitfähigkeit der Elektrolytlösung um die Leitfähigkeit des verwendeten Lösungsmittels (Leitfähigkeitswasser) ist unsicher, da sich die Leitfähigkeiten nicht einfach addieren. Die Adsorption von Ionen an der Glasoberfläche und an den platinierten Elektroden stellt eine weitere Fehlerquelle dar.

Zur Bestimmung der Zellenkonstante wurden drei Meßreihen mit je vier verschiedenen Konzentrationen ausgeführt. Die Konzentration m [mol/kg-Lsg.] der Stammlösung, die eingewogene Menge x_i [g], die Leitfähigkeit L_L [Ω^{-1}] und das Gewicht G [g] der Lösungsmittelprobe, die Konzentration c_i [mol/l] und die Leitfähigkeit L_i [Ω^{-1}] der verschiedenen Lösungen sowie die aus diesen Angaben berechenbaren Zellenkonstanten A_i [cm^{-1}] sind in Tab.3 aufgeführt.[*]

II.5.2.Berechnung der Zellenkonstante.

Die Zellenkonstante A läßt sich aus der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ und der Leitfähigkeit L der Elektrolytlösung nach

$$A = \varkappa/L \qquad \text{(II-1)}$$

berechnen, worin $L = L' - L_L$ die unter Berücksichtigung der Eigenleitfähigkeit L_L des reinen Lösungsmittels korrigierte Leitfähigkeit L' der Elektrolytlösung bedeutet. Die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ läßt sich durch die Äquivalentleitfähigkeit Λ ausdrücken.

$$\varkappa = \Lambda c/10^3 \qquad \text{(II-2)}$$

Wird $\varkappa$ in Gl. (II-1) eliminiert, ergibt sich

$$A = \Lambda c/10^3 L \; . \qquad \text{(II-3)}$$

Für wäßrige Kaliumchlorid-Lösungen ist im Konzentrationsbereich $c < 0{,}012$ mol/l die Äquivalentleitfähigkeit Λ mit einer Genauigkeit von 0,01 % durch die Leitfähigkeitsgleichung [19]

$$\Lambda = 149{,}93 - 94{,}65\, c^{1/2} + 58{,}74\, c \log c + 198{,}4\, c \qquad \text{(II-4)}$$

gegeben.
Die Konzentration m der eingewogenen Stammlösung ist in mol/kg-Lsg. gegeben. Aus dem Gesamtgewicht x_i an eingewogener Stammlösung, dem Gewicht G der Lösungsmittelprobe und der Konzentration m läßt sich mit Hilfe einer linearen Dichtefunktion nach Daten von Jones und Talley [20] die Konzentration c_i in mol/l berechnen.

[*] Die in Tab.3 aufgeführten Leitfähigkeitsdaten L_i sind bereits um die Leitfähigkeit L_L des reinen Lösungsmittels korrigiert.

Tab.3 Daten zur Bestimmung der Zellenkonstante.

Meßreihe 1 : G = 886,60[g], m = 0,25172[mol/kg-Lsg.],
$L_L = 0{,}19 \cdot 10^{-6}[\Omega^{-1}]$.

x_i[g]	$c_i \cdot 10^4$[mol/l]	$L_i \cdot 10^6[\Omega^{-1}]$	A_i[cm^{-1}]
2,8921	8,1608	76,701	1,57044
6,3288	17,791	165,58	1,57053
9,8104	27,471	254,03	1,57040
14,4812	40,344	370,55	1,57025

Meßreihe 2 : G = 894,43[g], m = 0,31694[mol/kg-Lsg.],
$L_L = 0{,}42 \cdot 10^{-6}[\Omega^{-1}]$.

x_i[g]	$c_i \cdot 10^4$[mol/l]	$L_i \cdot 10^6[\Omega^{-1}]$	A_i[cm^{-1}]
7,3507	25,762	238,62	1,57092
14,7784	51,378	469,84	1,57038
25,0205	86,030	777,33	1,57042
32,6858	111,470	1000,20	1,57062

Meßreihe 3 : G = 888,74[g], m = 0,40955[mol/kg-Lsg.],
$L_L = 0{,}43 \cdot 10^{-6}[\Omega^{-1}]$.

x_i[g]	$c_i \cdot 10^4$[mol/l]	$L_i \cdot 10^6[\Omega^{-1}]$	A_i[cm^{-1}]
7,3696	33,588	309,66	1,57079
11,3952	51,708	472,84	1,57022
18,4522	83,092	751,43	1,57032
26,7724	119,483	1069,82	1,57091

$$c_i = 0{,}997074\ m\ \frac{x_i}{G+x_i} + 0{,}0474\ m^2\ \left(\frac{x_i}{G+x_i}\right)^2 \qquad \text{(II-5)}$$

Die Zellenkonstante A_{Rf} der Referenzzelle wurde als Mittelwert aus drei Meßserien (siehe Tab.3) zu

$$\underline{A_{Rf} = 1{,}57052 \pm 2 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}}$$

bestimmt.

Die Meßzelle mit kleiner Zellenkonstante wurde mit Hilfe der Referenzzelle durch Vergleichsmessungen mit derselben Elektrolytlösung geeicht. Die Zellenkonstante der Meßzelle A_M läßt sich aus der Relation

$$\frac{A_M}{A_{Rf}} = \frac{R_M}{R_{Rf}}$$

berechnen. Zwolenik [21] empfiehlt für solche Vergleichsmessungen zur Bestimmung kleiner Zellenkonstanten eine gealterte Lösung von Tri-n-butylammoniumpikrat in Isopropanol. Eine Lösung von Tri-i-amylammoniumpikrat in n-Propanol zeigt bereits unmittelbar nach ihrer Herstellung keine Widerstandsänderung mehr und ist damit für solche Vergleichsmessungen besonders geeignet. Die Konzentration der Lösung wurde so gewählt, daß der Elektrolytwiderstand für die Referenzzelle bei 50.000 Ω und für die Meßzelle bei 2.000 Ω lag (ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Die Lösung wurde in der beschriebenen Apparatur hergestellt. Die Zellen wurden unter strömendem Stickstoff ausgetauscht. Das Widerstandsverhältnis R_M/R_{Rf} konnte auf 0,005 % reproduziert werden. Aus zwei unabhängigen Bestimmungen ergab sich ein Mittelwert von

$$\underline{A_M = 0{,}085439 \pm 3 \cdot 10^{-6}\ cm^{-1}}\ .$$

Die Genauigkeit der Zellenkonstante A_M ist durch den Eichfehler der Referenzzelle abgegrenzt, der bei 0,01 bis 0,02 % liegt.

K A P I T E L III

Die Thermostatenanlage .

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit werden Zusammensetzung und Temperatur der Lösung verändert. Die Konzentrationsreihen können nacheinander bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt werden. Diese Arbeitsweise verlangt, daß für jede Meßtemperatur neue Lösungen hergestellt werden müssen. Zufällige Konzentrationsfehler spiegeln sich in der gemessenen Temperaturabhängigkeit wieder. Außerdem ist der Arbeitsaufwand, Lösungen genau bekannter Konzentration herzustellen, bei alkoholischen Alkoholatlösungen erheblich. Deshalb werden die Untersuchungen zweckmäßig so ausgeführt, daß man bei gleicher Zusammensetzung der Lösung die Temperatur verändert. Die Thermostatenanlage muß in der Lage sein, das vorgesehene Temperaturintervall schnell zu durchlaufen. Konstanz und Reproduzierbarkeit der Temperatur müssen bei genauen Leitfähigkeitsmessungen in der Größenordnung von 0,001 °C liegen. Im Folgenden wird eine Thermostatenanlage beschrieben, die diesen Forderungen genügt. Sie besteht aus einem Haupt- und einem Vorthermostaten (Eisthermostat).

III.1. Grundsätzlicher Aufbau der Thermostatenanlage (Abb.17).

Ein Wasserbad von ca. 50 l in einem wärmeisolierten Behälter (Emailtopf mit Isolation aus Schaumstoff) ist thermisch über einen Badumlauf mit einem Eisthermostaten gekoppelt. Das Bad wird von einem Flügelrührer FR_1 zusammen mit einer Turbine T umgewälzt, die gemeinsam von einem Drehstrommotor M_1 (Gefeg,

Typ DG 738) angetrieben werden. Die Turbine T drückt gleichzeitig Wasser aus dem Bad in das Umlaufsystem UL. Im Wärmeaustauscher WA, der aus einer Kupferrohrschlange besteht und in das Eisbad eintaucht, wird das umlaufende Wasser aus dem Hauptthermostaten abgekühlt. Die thermische Kopplung der beiden Thermostaten läßt sich über die Eintauchtiefe des Austauschers variieren. Das abgekühlte Wasser fließt über einen zusätzlichen Heizer H, dessen Wirkungsweise unten erklärt wird, in den Thermostaten zurück. Eine Turbinenpumpe P im Umlaufsystem läßt bei Bedarf noch größere Mengen Wasser zirkulieren. In diesem Falle wird bei der größtmöglichen Eintauchtiefe des Wärmeaustauschers WA eine mittlere Abkühlgeschwindigkeit von 0,6 °C/min erreicht. Bei Badtemperaturen über 25°C wird vorteilhaft mit Leitungswasser gekühlt (Calorexschlauch auf der Innenwand des Thermostatenbehälters), das wahlweise an Stelle der Turbinenpumpe P mit Hilfe des Magnetventils MV eingeschaltet wird. Beim Erreichen der gewünschten Temperatur wird der Wärmeaustauscher WA von Hand so eingestellt, daß eine ausreichende Kühlleistung immer gesichert ist. Die geeignete Eintauchtiefe des Wärmeaustauschers ist für jede einstellbare Temperatur (5, 15, 25, 35 und 45°C) ermittelt worden. Wechselnde Raumtemperaturen und ein unterschiedlicher Wasserstand im Eisthermostaten werden durch einen unten beschriebenen zweiten Regelkreis ausgeglichen.

Im Eisthermostaten (50 l Wasser in einem Polyäthylenbehälter mit Styroporisolation) befindet sich der Verdampfer einer Kältemaschine (Typ CAT 43 BR, Kühlleistung ca. 450 kcal/h). Das Eisbad wird durch den vom Motor M_2 (Gefeg, Typ DG 738) angetriebenen Flügelrührer FR_2 umgewälzt. Man gewährleistet dadurch einen gleichmäßigen Eisansatz am Verdampfer und einen guten Wärmeaustausch mit dem Umlaufsystem. Der Fühler eines Dampfdruckreglers am Verdampfer schaltet bei einer Eisdicke von 4 bis 5 cm die Kältemaschine ab. Das stets vorhandene Eis dient mit seiner Schmelzwärme als Speicher.

Die Temperatur von 0°C im Eisthermostaten begrenzt die untere Meßtemperatur des Hauptthermostaten auf 5°C. Temperaturen zwischen > 0 und 5°C sind zwar erreichbar, erfordern aber lange Abkühlzeiten und erweitern das Temperaturintervall von 5 bis 45°C nicht wesentlich. Die obere Grenze wurde mit 45°C festgelegt,

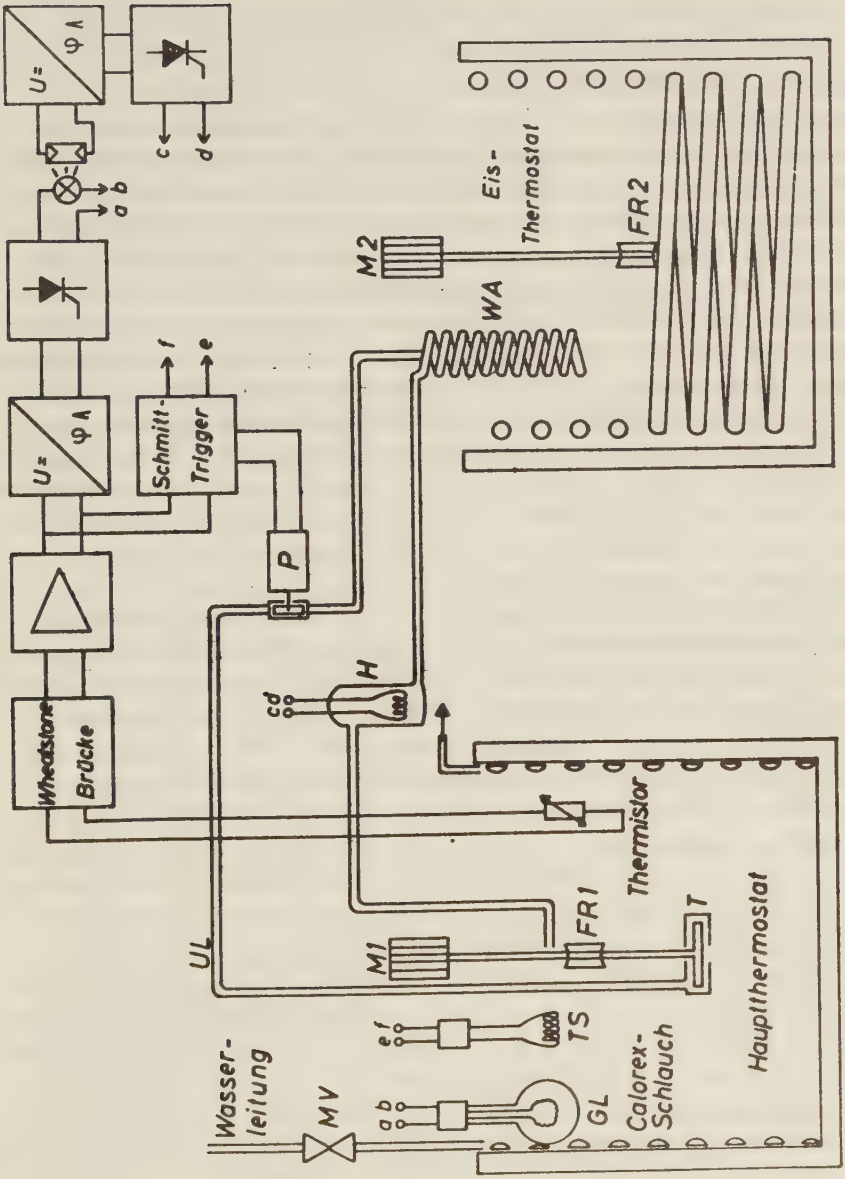


Abb.17 Regelschema der Thermostatenanlage.

da höhere Temperaturen für die geplanten Untersuchungen in niederen Alkoholen als Lösungsmittel wegen der hohen Dampfdrucke nicht geeignet sind.

Die Solltemperatur im Haupttthermostaten läßt sich stufenweise auf 5, 15, 25, 35 oder 45°C einstellen. Ein temperaturabhängiger Halbleiterwiderstand (Thermistor) dient als Istwertgeber. Der Widerstand des Fühlers (Istwert) wird in einer Wheatstonebrücke mit einem eingestellten Widerstand (Sollwert) verglichen. Die Brücke wird mit Gleichspannung gespeist und liefert eine Signalspannung, die in Größe und Betrag von der Differenz zwischen Ist- und Sollwert bestimmt wird. Die verstärkte Ausgangsspannung der Brücke steuert die Phase eines netzsynchronisierten Impulsgenerators, der Zündimpulse an einen gesteuerten Gleichrichter (Thyristor) liefert. Im Stromkreis des Thyristors liegt eine Glühlampe GL (a,b), die sich als Heizquelle im Haupttthermostaten befindet. Bei einer groben Verstimmung der Brücke, wird der Thyristor zu Beginn oder am Ende der positiven Halbwelle der angelegten Netzspannung gezündet, je nachdem die Isttemperatur unter oder über der Solltemperatur liegt. Die Heizleistung ist der Temperaturabweichung zwischen Ist- und Sollwert entsprechend (max. Heizleistung oder Heizleistung null). Gleichzeitig wird über einen Grenzwertschalter (Schmitt-Trigger) ein Tauchsieder TS (e,f) von 1.000 W oder die Umlaufpumpe P [*] eingeschaltet, wenn die Isttemperatur mehr als 0,1°C unter oder über der Solltemperatur liegt. Wird die Solltemperatur auf 0,1°C erreicht, schalten Tauchsieder bzw. Pumpe ab. Der Wärmeaustauscher WA ist so eingestellt, daß eine zusätzliche Heizleistung zur Kompensation erforderlich ist, da sich nur diese Leistung regeln läßt (Glühlampe GL). Die Solltemperatur wird bei ein- bzw. ausgeschalteter Glühlampe GL erreicht. Der Regler geht dann aus dem Schaltbereich in den Bereich der kontinuierlichen Regelung über, der in einem Intervall von $\pm$ 0,002°C um die Solltemperatur liegt. Die Phase der Zündimpulse liegt dann zwischen > 0 und < 180°. Die Heizleistung stellt sich so ein, daß sie die Kühlleistung kompensiert. Größere Temperaturgradienten zwischen warmer Quelle (Glühlampe GL) und kalter Quelle (Eintrittsstelle des abgekühlten

[*] Das Magnetventil MV kann wahlweise an Stelle der Pumpe P eingeschaltet werden. Der Haupttthermostat wird dann mit Leitungswasser abgekühlt.

Wassers) lassen sich vermeiden, wenn man die zu- bzw. abgeführte Leistung möglichst klein macht. Eine optimale Regelung wird erreicht, wenn sich die Kühlleistung automatisch so einstellt, daß die Heizleistung einen Betrag von 50 W nicht übersteigt. Eine Niedervoltglühbirne (1,2 V) im Stromkreis der Heizlampe GL ist optisch mit einem Photowiderstand gekoppelt, dessen Widerstand der Heizleistung proportional ist und die Phase eines Zündimpulsgenerators verschiebt. Im Stromkreis (c,d) des angesteuerten Thyristors liegt ein Tauchsieder H (500 W), der das aus dem Wärmeaustauscher WA kommende Kaltwasser aufheizt, wenn die erforderliche Heizleistung 50 W übersteigt. Diese Zusatzleistung steigt sehr steil mit der Heizleistung der Glühlampe GL an und bringt das Kaltwasser auf eine für die Regelung optimale Temperatur. Durch die Anordnung des Zusatzheizers H im Umlaufsystem wird außerdem eine große Betriebssicherheit der Thermostatenanlage erreicht.

III.2. Temperaturkontrolle.

Die Badtemperaturen werden mit Beckmannthermometern (1/100°C - Teilung) kontrolliert, die gegen Präzisionsthermometer (1/100°C - Teilung) eingestellt worden sind. Die Absolutgenauigkeit der Temperaturmessung ist durch den Eichfehler der Präzisionsthermometer begrenzt, der bei $\pm$ 0,01°C liegt. Die Reproduzierbarkeit der Temperatureinstellung beträgt unter Berücksichtigung einer Fadenkorrektur für unterschiedliche Raumtemperaturen $\pm$ 0,001°C.

III.3. Der elektronische Temperaturregler.

Als Temperaturfühler dient ein Thermistor (K 17, 4 kΩ, Siemens) in einem mit Silikonöl gefüllten Schutzrohr aus Glas. Der Thermistor ist Bestandteil der Wheatstonebrücke in Abb.18, die von einem in fünf Stufen einstellbaren Widerstand R_1, einem Wendelpotentiometer R_2 von 500 Ω, das von einem 100 Ω - Widerstand R_3 gespreizt wird, den beiden Verhältniswiderständen R_4, R_5 von je 6,8 kΩ und einer 1,3 V - Quecksilberzelle (RM 12, Mallory) als Spannungsquelle gebildet wird. Der stufenweise einstellbare Widerstand R_1 ist auf den Thermistorwiderstand bei den wählbaren

Temperaturen (5, 15, 25, 35 und 45°C) abgeglichen. Der Feinabgleich der Brücke erfolgt mit dem Wendelpotentiometer R_2. Die Brücke ist direkt an einem integrierten Differenzverstärker (SN 723, Texas Instruments) angeschlossen, zwischen dessen Eingangsklemmen E_1, E_2 ein Folienkondensator von 1 µF liegt, der hochfrequente Spannungen kurzschließt. Das Signal der Brücke wird ca. 3.000 - fach verstärkt. Der Verstärker besitzt einen Differenzausgang A_1, A_2; der Ausgang A_2 ist über den 39 kΩ - Widerstand R_7 an einen Differenzverstärker mit den Transistoren T_1, T_2 gekoppelt. Der Arbeitspunkt des Transistors T_1 wird durch die Spannung an A_2 festgelegt. Die abermals verstärkte Spannung am Kollektorwiderstand R_8 des Transistors T_2 steht am Emitterwiderstand des Transistors T_3 in Kollektorgrundschaltung zur Verfügung. Mit dem Trimmerpotentiometer R_9 wird der Arbeitspunkt des Transistors T_4 eingestellt, der zusammen mit den Widerständen R_{10}, R_{11} einen Spannungsteiler bildet, dessen Teilerverhältnis durch die verstärkte Signalspannung über den Transistor T_4 gesteuert wird. Zur Spannung im Punkte P des Teilers addiert sich die Spannung eines netzsynchronisierten Sägezahngenerators. Die Sägezahnspannung entstent durch Aufladung des RC - Gliedes R_{12}, C_2 während der positiven Halbwelle der Steuerspannung (3 $V_{\sim}$, Transformatorwicklung W_1 in Abb.19). Die Entladung während der negativen Halbwelle liefert einen annähernd linearen Spannungsverlauf. Die Umschaltspannung des Schmitt-Triggers mit den Transistoren T_5, T_6 wird je nach der Spannung im Punkte P des Teilers zwischen Beginn und Ende der Phase erreicht. Der differenzierte Spannungshub des Schmitt-Triggers am RC - Glied R_{13}, C_3 schaltet über den Transistor T_7 den Thyristor Th_1 in Abb.19 ein. Das zeitliche Zusammenspiel dieser Vorgänge ist in Abb.20 schematisch dargestellt. Auf der Abszisse ist die Zeit t in Einheiten der Schwingungsdauer T, auf der Ordinate die Spannung U bzw. der Strom I aufgetragen. Aus der Darstellung in Abb.20 geht hervor, daß Zündimpulse während der positiven Halbwellen der Synchronisierungsspannung (Aufladung des Kondensators C_2 in Abb.18) und der negativen Halbwellen (Entladung von C_2) dieser Spannung erzeugt werden. Zur Steuerung der Phase kann nur die stetig fallende Spannung während der negativen Halbwellen (T/2 - T, 3T/2 - 2T usw.) genutzt werden, denn nur diese erlaubt eine Steuerung des Thyri-

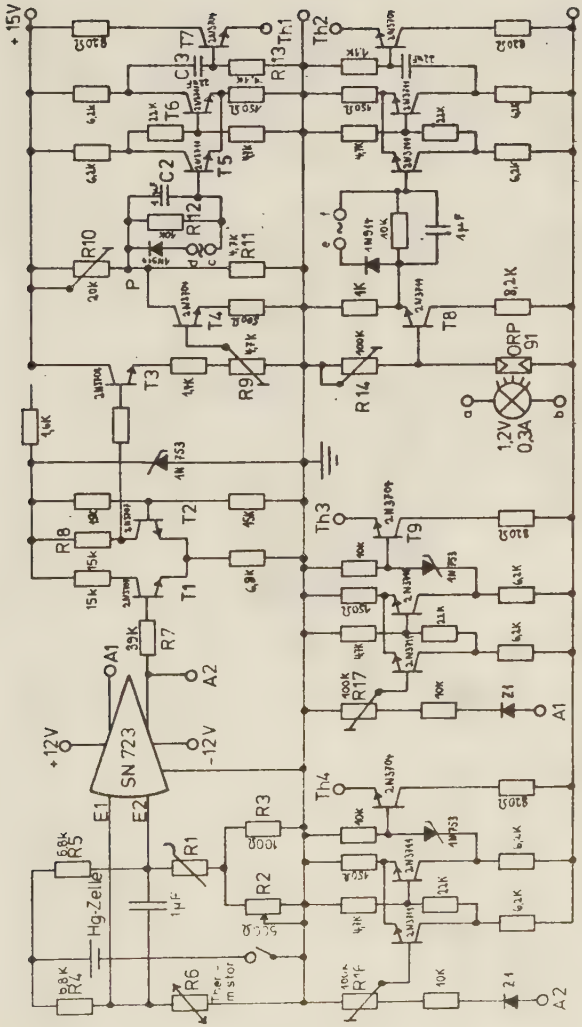


Abb.18 Elektronischer Temperaturregler.

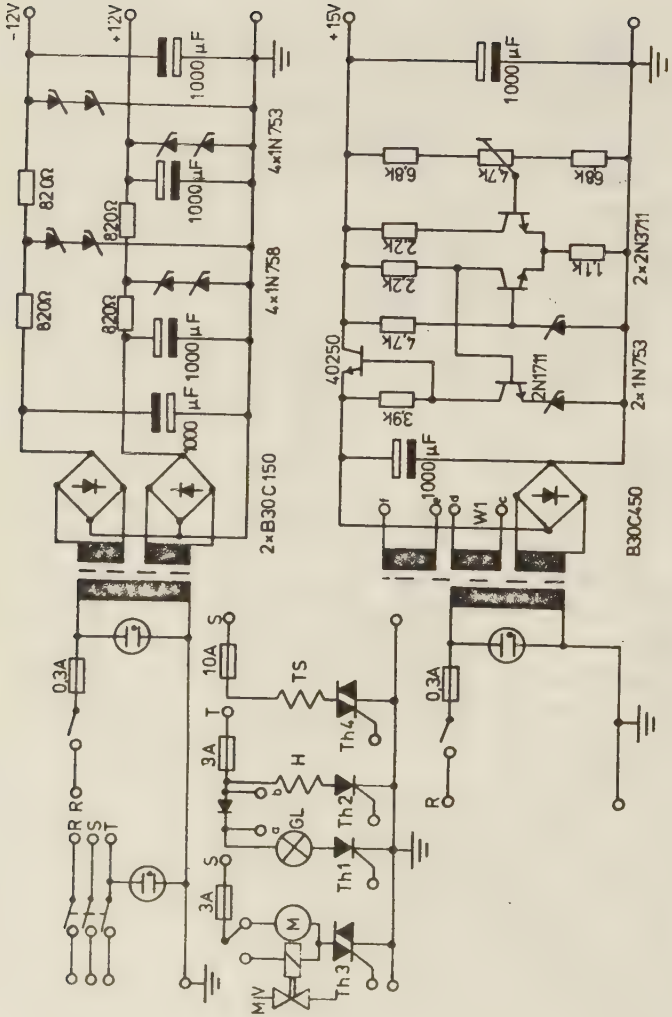


Abb.19 Netzteil des Temperaturreglers.

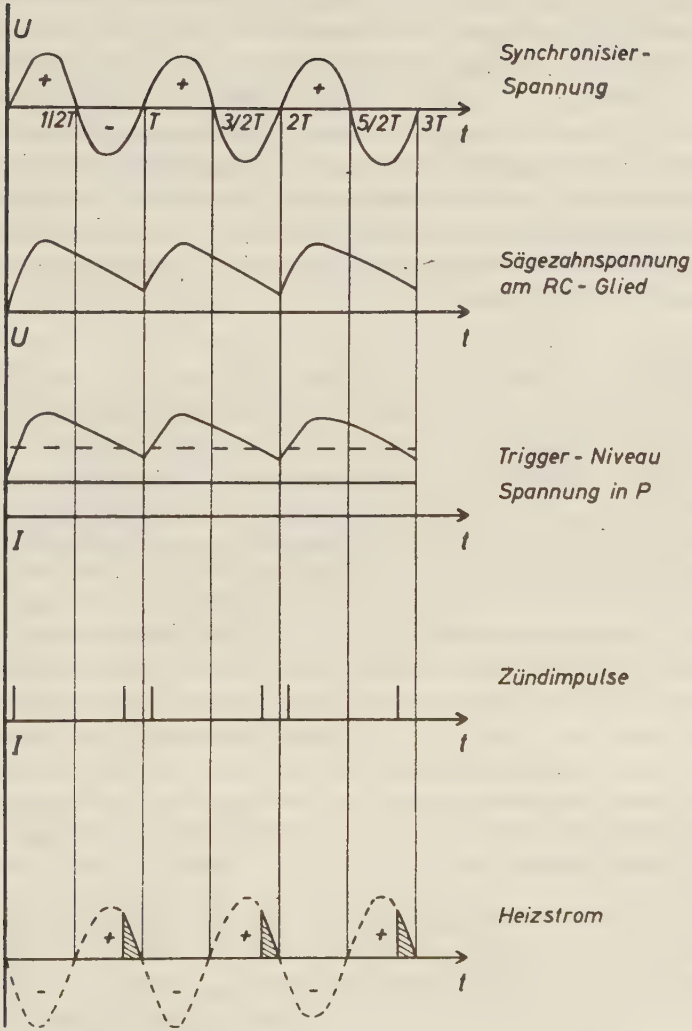


Abb.20 Schema der Phasensteuerung.

stors während der gesamten Phase der Halbwellen. Zwischen der Synchronisierungsspannung und der Spannung am Thyristor muß eine Phasenverschiebung von 180° bestehen, die durch entsprechenden Anschluß der Transformatorwicklung W_1 in Abb.19 leicht erreicht wird. Der Thyristor kann nur während der positiven Halbwellen gezündet werden. Die unerwünschten Zündimpulse bleiben wirkungslos. Der schraffierte Teil der graphischen Darstellungen in Abb.20 stellt den Heizstrom dar, der durch die Spannung im Punkte P des Teilers in Abb.18 gesteuert wird. Diese kontinuierliche Leistungsreglung arbeitet praktisch verlustlos und besitzt gegenüber anderen Methoden (Transistorstellglieder, Transduktoren) den Vorzug, daß sie ohne elektromagnetische Bauteile wie Transformatoren und Transduktoren auskommt.

Der zweite Regelkreis, der den Tauchsieder H im Umlaufsystem steuert, ist wie bereits beschrieben optisch über eine Glühbirne (1,2 V / 0,3 A) und einen Cadmiumsulfid-Widerstand (ORP 91) mit dem ersten Regelkreis gekoppelt. Der Abstand zwischen Glühbirne und Photowiderstand ist einstellbar. Der Kopplungsgrad kann so gewählt werden, daß der Tauchsieder H bei Heizleistungen (bezogen auf die Glühlampe GL als Heizquelle) zwischen 20 und 60 W anspricht. Zusätzlich läßt sich der Arbeitspunkt des Reglers elektrisch mit dem Trimmerwiderstand R_{14} einstellen, der zusammen mit dem Photowiderstand einen Spannungsteiler bildet und die Basisspannung des Transistors T_8 erzeugt, an dessen Emitterwiderstand R_{15} die Teilerspannung niederohmig zur Verfügung steht. Der Thyristor Th_2 (Abb.19), in dessen Stromkreis der Zusatzheizer H liegt, wird wie beschrieben gesteuert. Bei einer bestimmten, einstellbaren Schwelle steigt die Leistung dieses Regelkreises sehr steil bis auf 250 W an. Eine zu große Kühlleistung wird auf diese Weise aufgefangen.

Die Ausgänge A_1, A_2 des integrierten Differenzverstärkers (Abb.18) sind galvanisch mit zwei Grenzwertschaltern gekoppelt (Schmitt-Trigger), deren Umschaltspannungen mit R_{16} bzw. R_{17} eingestellt werden können. Die Spannungen an A_1 und A_2 gegen Masse sind zueinander komplementär. Bei einer positiven Spannung von 6 V an A_1 liegt an A_2 eine negative Spannung von 6 V gegen Masse. Bei grober Verstimmung der Thermistorbrücke wird das Schaltniveau

eines der Schmitt-Trigger erreicht, als Beispiel sei der an A_1 gekoppelte Schalter gewählt. Über den Transistor T_9 wird der Thyristor Th_3 (Vollwegthyristor) eingeschaltet, in dessen Stromkreis wahlweise die Umlaufpumpe P oder das Magnetventil MV liegt. Ist die Brücke in umgekehrter Richtung verstimmt, wird der Tauchsieder TS (1.000 W) im Hauptthermostaten über den Thyristor Th_4 (Vollwegthyristor) eingeschaltet.

Der Stromversorgungsteil der Regelanlage ist zusammen mit den Thyristorstellgliedern in Abb.19 wiedergegeben. Die Speisespannung von ± 12 V des Differenzverstärkers ist doppelt mit Zenerdioden stabilisiert. Die Versorgungsspannung von + 15 V des übrigen Reglerteils ist ebenfalls stabilisiert (Regelverstärker).

III.4. Die Temperaturdrift der Regelschaltung.

In einer idealen Temperaturregelschaltung wird die Stellgröße nur vom Istwertgeber (Temperaturfühler) bestimmt. Diese Verhältnisse sind jedoch in der Praxis nicht gegeben, da grundsätzlich alle Bauelemente eine Temperaturabhängigkeit zeigen. Die Auswirkung einer schwankenden Umgebungstemperatur auf die Temperatur des Thermostaten läßt sich näherungsweise berechnen.

Der Temperaturgradient des Thermistors K 17 liegt bei $5 \cdot 10^{-2}$ $grad^{-1}$. Die Signalspannung U einer Wheatstonebrücke, die mit einer Spannung E gespeist wird, beträgt bei einer kleinen Verschiebung ΔR vom Abgleichpunkt

$$|U| = \frac{E}{4} \frac{|\Delta R|}{R} .$$

Die Thermistorbrücke liefert bei einer Temperaturänderung von $1^{\circ}C$ und einer Speisespannung von 1,3 V eine Signalspannung von 15 mV. Der Temperaturkoeffizient der Vergleichswiderstände vom Typ Resista RmL 65 beträgt $50 \cdot 10^{-6}$ $grad^{-1}$. Bei Änderung der Temperatur dieser Widerstände um $1^{\circ}C$ wird eine Signalspannung von 15 µV erhalten. Der integrierte Differenzverstärker hat eine typische Temperaturdrift von ± 5 µV $grad^{-1}$, die sich zur Drift der Vergleichswiderstände addiert. Eine Änderung der Raumtemperatur um $1^{\circ}C$ bewirkt im Thermostaten eine Temperaturverschiebung von $0{,}001^{\circ}C$. Bei Langzeitversuchen muß die Temperatur gelegent-

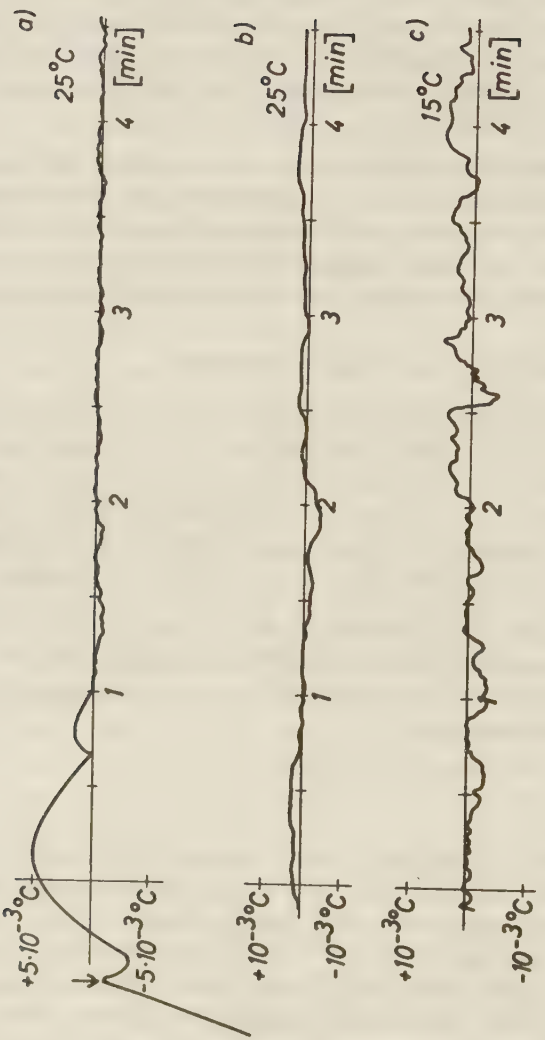


Abb.21 Kontrolle der Temperaturregelung.

lich (je nach der Temperaturkonstanz des Raumes) kontrolliert und mit dem Wendelpotentiometer nachgestellt werden. Gegen kurzzeitige Temperaturschwankungen ist der Regler durch eine Isolation aus Schaumstoff geschützt, die den Differenzverstärker und die Brücke umhüllt.

III.5. Kontrolle der Temperaturregelung.

Die Temperatur des Hauptthermostaten wurde mit Hilfe einer Thermistorbrücke (Knauer, Berlin) und eines Kompensationsschreibers (Honeywell) registriert. In Abb.21a ist das Einpendeln auf die Solltemperatur (25°C) dargestellt, die sich innerhalb von ungefähr 2 min einstellt, wenn die Aufheizperiode beendet ist (↓). Die Temperatur schwingt um 0,005°C über, da der Zusatzheizer im Umlaufsystem bei zu kleinen Isttemperaturen (± 0,01°C Abweichung) mit voller Leistung (250 W) heizt und das warme Wasser erst mit einer Verzögerung in den Thermostaten einfließt. Die Regelschwankungen bei 25°C (Abb.21b) liegen in der Größenordnung von ± 0,0003°C (innerhalb einer Beobachtungsdauer von 4,5 min). Die Temperaturschwingungen bei 15°C (Abb.21c) sind mit ± 0,0005°C ebenfalls sehr klein. Eine Drift der Thermostatentemperatur ist bei einer Temperaturkonstanz der Umgebung von ± 0,2°C nach einer Anlaufzeit von 30 min nicht mehr zu beobachten.

K A P I T E L IV

Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von sehr verdünnten Cäsiumpropylat-(1)-Lösungen in n-Propanol .

IV.1. Reinigung des n-Propanols.

Für genaue Leitfähigkeitsmessungen in alkoholischen Alkalialkoholatlösungen eignen sich nur hochgereinigte Lösungsmittel. Die Anwesenheit von Kohlendioxid z.B. kann nicht durch eine Korrektur der Leitfähigkeit berücksichtigt werden. Der Reinigungsprozeß wird deshalb unter einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff ausgeführt. Aus dem Flaschenstickstoff wird in einem elektrisch geheizten Turm (110°C) Sauerstoff mit aktivem Kupfer (BTS-Katalysator, BASF) entfernt. In weiteren Türmen wird Kohlendioxid mit Natronkalk (Merck) und schließlich Wasser mit Silikagel (Kali - Chemie) und Sicapent (Schuchardt) gebunden. Alle Arbeiten mit dem Lösungsmittel und den Elektrolytlösungen wurden unter diesem Schutzgas durchgeführt.

Wasser wurde aus dem n-Propanol nach Walden, Ulich und Laun [22] mit amalgamiertem Aluminiumgrieß entfernt. Nach 12 - stündigem Kochen unter Rückfluß wurde über eine Vigreux-Kolonne in einen Sammelbehälter destilliert. Aus diesem Behälter kann das Destillat mit Hilfe eines Ventils in eine zweite Destillationsblase abgefüllt werden. Das Destillat wurde mehrere Stunden lang über Sulfanilsäure gekocht, um Amine und Ammoniak zu binden. Nach dem Abdestillieren von ungefähr 150 ml Vorlauf wurde in einer Destillatprobe von 20 ml der Wassergehalt nach Karl Fischer bestimmt. Die Feindestillation (Füllkörperkolonne mit Wilson-Spiralen aus

V4A - Stahl) ergab ein Destillat mit einem Wassergehalt von 5 bis 20 ppm und einer spezifischen Leitfähigkeit von $< 10^{-9}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Diese geringe Leitfähigkeit kann nur bei Destillation unter einem Schutzgasstrom erreicht werden, der Kohlendioxid mitnimmt und das Eindringen von Luft in die Apparatur verhindert. Der grundsätzliche Aufbau einer solchen Reinigungsanlage wird von Barthel [23] beschrieben.

IV.2. Physikalische Daten des n-Propanols.

Das Lösungsmittel wird in der Leitfähigkeitstheorie durch die makroskopische Viskosität η und die makroskopische Dielektrizitätskonstante ε charakterisiert. Weiterhin muß zur Berechnung der Konzentration c [mol/l] aus der Einwaage G [g] des Lösungsmittels die Dichte ρ [g/ml] bekannt sein. Diese Lösungsmitteldaten müssen für alle Meßtemperaturen bestimmt werden.

IV.2.1. Bestimmung der Dichte.

Die Dichte von n-Propanol wurde bei Temperaturen von 5, 15, 25, 35 und 45°C mit Hilfe eines Pyknometers nach Abb.22 ermittelt. Das Pyknometer besteht aus einem 1 Liter-Kolben mit aufgesetztem, kalibriertem Glasrohr, das in einem kugelförmigen Hilfsvolumen endet. Das Lösungsmittel wurde unmittelbar in das Pyknometer eindestilliert. Dabei wurde das Hilfsvolumen so weit gefüllt, daß der Meniskus bei der niedrigsten Meßtemperatur (5°C) im Bereich der graduierten Röhre lag. Bei höheren Temperaturen wurde eine entsprechende Menge Flüssigkeit entnommen. Auf diese Weise konnte mit einer einzigen Füllung die Dichte bei allen Temperaturen bestimmt werden.

Das Pyknometervolumen wurde in üblicher Weise mit Leitfähigkeitswasser bei 25°C ermittelt. Der Mittelwert aus drei Bestimmungen

$$V_{25} = 1058{,}69 \pm 0{,}02 \text{ ml}$$

muß bei anderen Temperaturen als 25°C korrigiert werden. Aus den Pyknometervolumina bei 25 und 15°C konnte der Volumenausdehnungskoeffizient α des Pyknometers berechnet werden, der mit

$$\alpha = (1{,}1 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-5} \text{ grad}^{-1}$$

innerhalb der angegebenen Fehlerschranke mit dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Pyrex-Glas ($\alpha_{Pyrex} = 0{,}96 \cdot 10^{-5}$ grad^{-1}) übereinstimmt.

Die Ergebnisse der Dichtemessungen an n-Propanol sind in Tab.4 aufgeführt. Die Wägungen wurden bei Annahme einer Luftdichte von 1,2 g/l auf Vakuum korrigiert und auf einer Mettler-Waage P 1200 mit einer Genauigkeit von ± 10 mg ausgeführt.

Tab.4 Dichte von n-Propanol bei verschiedenen Temperaturen.

t [°C]	ρ [g/ml]
5	0,81522
15	0,80737
25	0,79939
35	0,79118
45	0,78290

Der Flüssigkeitsmeniskus konnte auf ± 0,02 ml abgelesen werden. Mit einer Unsicherheit von ± 0,004 % im Pyknometervolumen liegt die Genauigkeit der ermittelten Werte bei ± 0,006 % .

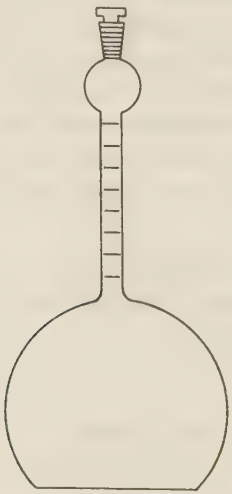


Abb.22 Pyknometer .

IV.2.2.Bestimmung der Viskosität.

Die Viskosität wurde mit Hilfe eines Viskosimeters mit hängendem Niveau nach Ubbelohde bestimmt. Das Viskosimeter wurde mit Wasser bei 20 und 25°C geeicht [24]. Die Durchflußzeiten wurden mit einer Stoppuhr (0,02 sec Auflösung) gemessen. Die Mittelwerte für 10 Einzelmessungen streuen um ± 0,15 % . Die Viskosimeterkonstanten sind mit einem gleichen Fehler behaftet. Die Genauigkeit der in Tab.5 aufgeführten Daten liegt bei ± 0,3 % . Bei dieser Fehlerschranke ist eine Korrektur der Viskosimeterkonstanten im Temperaturbereich von 5 bis 45°C nicht sinnvoll.

Tab.5 Viskosität von n-Propanol bei verschiedenen Temperaturen.

t [°C]	η [cP]
5	3,175
15	2,473
25	1,938 [24]
35	1,529 [24]
40	1,379 [24]

IV.2.3.Bestimmung der Dielektrizitätskonstante.

Die relative Dielektrizitätskonstante ε wurde nach dem Schwebungsverfahren mit einem Dipolmeter (DM 01, WTW) bestimmt. Die DK - Meßzelle bildet zusammen mit einem Drehkondensator die Kapazität eines Schwingkreises, dessen Frequenz mit der eines Quarzoszillators verglichen wird. Die Frequenzgleichheit wird mit Hilfe des Drehkondensators erreicht, dessen geeichte Skala ein Maß für die Kapazität der DK - Meßzelle bzw. für die Dielektrizitätskonstante ε des Mediums in der Zelle darstellt.

Die verwendete DK - Meßzelle (MFL - S, DK-Bereich : 15 bis 45) wurde bei 25°C mit Aceton (ε = 20,88) und Nitrobenzol (ε = 34,82) geeicht. Aceton vom Reinheitsgrad EL (Merck) wurde ebenso wie Nitrobenzol (ausgefroren und destilliert) in einer Säule (20 cm lang, 1 cm Ø) chromatographisch mit Aluminiumoxid (Akt.I, neutral, Woelm) gereinigt. Die so gereinigten Produkte wurden unmittelbar unter Schutzgas in die DK - Meßzelle abgefüllt. Eine früher durch-

geführte Eichung [24] konnte bestätigt werden. Die Dielektrizitätskonstante ε der Meßprobe läßt sich aus den gemessenen Skalenteilen Skt nach der Beziehung

$$\varepsilon = \frac{Skt + 957,0}{87,28}$$

berechnen.

Das hochgereinigte n-Propanol wurde unter Luftausschluß (Schutzgas) in die DK - Meßzelle abgefüllt. Die Mittelwerte aus je fünf Messungen für die verschiedenen Temperaturen sind in Tab.6 aufgeführt. Die Reproduzierbarkeit der Messungen lag bei $\pm$ 0,05 % . Die Unsicherheit von 0,1 % in der Dielektrizitätskonstante der Eichsubstanzen begrenzt die Absolutgenauigkeit der Bestimmungen.

Tab.6 Dielektrizitätskonstante von n-Propanol bei verschiedenen Temperaturen.

t [°C]	ε
5	23,38
15	21,96
25	20,60
35	19,25
45	17,94

IV.3. Herstellung der Elektrolytlösung.

Alkalialkoholatlösungen genau bekannter Konzentration lassen sich aus Alkaliamalgamen in reinen Alkoholen herstellen. Das Alkalimetall setzt sich im Kontakt mit V2A-Stahl quantitativ mit Alkohol zum entsprechenden Alkoholat um [25]. Aus der bekannten Konzentration des Amalgams und der Einwaage an Alkohol läßt sich die Alkoholatkonzentration berechnen.

IV.3.1. Gewinnung der Alkaliamalgame.

Alkaliamalgame lassen sich elektrolytisch aus den Hydroxiden oder Karbonaten gewinnen. Das frisch bereitete Amalgam wurde in einem

besonderen Behälter unter Schutzgas aufbewahrt. Verunreinigungen, die sich nicht im Quecksilber lösen, steigen an die Oberfläche. Das so gereinigte Amalgam wurde unter Schutzgas in Glasampullen abgefüllt, in denen es unbeschränkt haltbar ist [25].

Zur Herstellung der Alkoholatlösung wurde eine Amalgamampulle in dem Wägegefäß nach Abb.23 unter Schutzgas durch Schütteln zerschlagen. Aus dem Wägegefäß kann das Amalgam durch Öffnen des Nadelventils (V2A-Stahlnadel in einem Teflonstopfen) in Portionen abgefüllt werden.

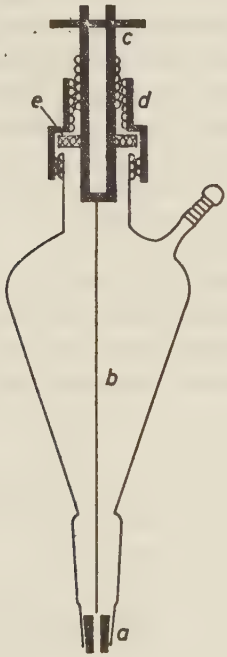


Abb.23 Amalgamwägegefäß.

IV.3.2.Konzentrationsbestimmung des Amalgams.

Eine eingewogene Amalgamprobe wird in Leitfähigkeitswasser an einem V2A-Stahlkontakt zu einer Alkalihydroxidlösung umgesetzt, die mit 0,1 N Salzsäure konduktometrisch titriert wird. Der Gehalt der verwendeten Salzsäure läßt sich mit Borax als Urtitersubstanz mit großer Genauigkeit ($\pm$ 0,001 %) bestimmen [25].

Boraxproben von ca. 500 mg wurden in einer Tauchzelle [14] unter Schutzgas in Leitfähigkeitswasser gelöst und mit 0,1 N Salzsäure gravimetrisch bis zu einem Titrationsgrad von 99 % titriert. Die verwendete Wägebürette ist in Abb.14 dargestellt. Die vollständige Titration wurde volumetrisch mit Hilfe einer Kolbenbürette (Braun, Melsungen) ausgeführt. Die Einwaagen erfolgten mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1 mg auf einer Mettlerhalbmikrowaage B5. Die Auswertung von fünf Bestimmungen ergab den Mittelwert :

$$m = 0{,}098189 \pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg-Lsg.}$$

Zur Bestimmung der Alkalikonzentration des für die Messungen verwendeten Cäsiumamalgams wurde eine Probe von ca. 20 g in die Tauchzelle zu Leitfähigkeitswasser gegeben. Die entstandene Alkalihydroxidlösung wurde in gleicher Weise wie die Boraxlösung mit 0,1 N Salzsäure titriert. Aus drei Bestimmungen ergab sich ein Mittelwert von

$$m = 0{,}063144 \pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ g-Atom Cs/kg-Amalgam} .$$

Das Amalgam wurde unmittelbar nach Zerschlagen der Ampulle titriert. Alkaliamalgame sind ebenso wie die reinen Alkalimetalle sehr reaktionsfreudig. Im Falle der Amalgame des Lithiums und Cäsiums konnte eine Reaktion mit Teflon beobachtet werden. Der Teflonstopfen der Amalgamwägebürette überzog sich an den Berührungsstellen mit Amalgam mit einer Kohlenstoffschicht. Weitere Konzentrationsfehler können durch Eindiffundieren von Luft in die Wägebürette entstehen. Da sich die Versuchsdauer (Kap.IV.4.1.) über einen Zeitraum von drei Tagen erstreckte, wurde der Alkaligehalt des Amalgams für eine gleiche Ampulle sofort nach dem Zer-

stören der Ampulle und nach drei Tagen ermittelt. Der Alkaligehalt verminderte sich während dieser Zeit um 0,25 % . Die Auswirkung dieser Konzentrationsverminderung auf die Genauigkeit der Messungen wird unten (Kap.IV.4.1.) diskutiert.

IV.4. Experimentelle Ergebnisse aus der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Cäsiumpropylat-(1) in n-Propanol.

IV.4.1.Der Meßvorgang.

Die Untersuchungen wurden in der beschriebenen Leitfähigkeitsmeßapparatur (Kap.II.3. , Abb.13) ausgeführt, die wie in Kap.II.5. gereinigt, zusammengesetzt und mit Lösungsmittel gefüllt wurde. Aus dem Amalgamwägegefäß (Abb.23) können durch die Schleuse Sch (Abb.13) Amalgamproben zum Lösungsmittel im Mischgefäß M gegeben werden. Das Wägegefäß befindet sich an Stelle des Stopfens St auf der Schleuse. Die Luft über dem Küken der Schleuse wird mit Stickstoff verdrängt. Anschließend werden die Hähne H_4, H_5 geschlossen und die Schleuse durch Drehen des Kükens geöffnet. Durch die Bohrung des Kükens tropft nach Öffnen des Nadelventils des Wägegefäßes Amalgam in die Apparatur. Nach einer Zugabe von ca. 3 g Amalgam wird das Nadelventil geschlossen und die Apparatur mit Hilfe der Schleuse verriegelt. Das Amalgam auf dem Boden des Mischgefäßes setzt sich im Kontakt mit einem V2A-Drahtnetz zu Cäsiumpropylat-(1) und Wasserstoff um. Die Auflösung ist im Mittel (die ersten zugegebenen Proben lösen sich langsam auf) nach 1 bis 2 Stunden beendet. Die Durchmischung der Elektrolytlösung bis zu einem konstanten Widerstand erfolgt wie in Kap.II.5. beschrieben. Die Messungen werden bei einer Temperatur von 5°C begonnen und in Schritten von 10°C bis 35°C fortgesetzt. Ein Luftbad von 40°C (PVC-Kasten mit einer 100 W Glühlampe über der Apparatur) verhindert die Kondensation von Propanoldampf bei der Meßtemperatur von 35°C an Apparaturteilen, die nicht in den Meßthermostaten eintauchen. Das Temperaturintervall von 5 bis 35°C ist in ungefähr 4 Stunden durchlaufen, wobei Messungen der Leitfähigkeit bei 5, 15, 25 und 35°C ausgeführt werden. Das Temperaturgleichgewicht in der Leitfähigkeitsmeßzelle stellt

sich bei jeder Meßtemperatur etwa 15 min später als im Thermostaten ein. Die Elektrolytlösung wird bei jeder Meßtemperatur mehrfach neu durchgemischt. Nach Beendigung jeder Meßserie wird der Thermostat auf 25°C gebracht. Bei dieser Temperatur erfolgt dann eine weitere Amalgamzugabe, die sich auflöst während der Thermostat auf 5°C gebracht wird. Bei dieser Temperatur beginnt nach der vollständigen Umsetzung des Amalgams die neue Meßserie mit der erhöhten Alkoholatkonzentration. Bei dieser Arbeitsweise ist die Lösung nur kurzzeitig höheren Temperaturen ausgesetzt. Ferner ist es zweckmäßig, das Durchmischen der Elektrolytlösung nach einer erfolgten Amalgamzugabe bei einer tiefen Temperatur auszuführen, da der Lösungsmitteldampfdruck in diesem Fall klein ist.

Die gesamte Messung ist bei 7 bis 8 Amalgamzugaben unter Berücksichtigung der in n-Propanol langen Auflösungszeiten erst nach etwa 80 Stunden beendet. Die Hauptmenge des Amalgams wird in den ersten 30 Stunden zugegeben. Konzentrationsfehler durch eine Verminderung des Amalgamtiters während der Versuchsdauer dürften im ungünstigsten Fall bei 0,1 % liegen, wobei die für die Auswertung wichtigen verdünnten Lösungen mit einem wesentlich kleineren Fehler (ca. 0,03 %) behaftet sind. Die Lösung selbst ist sehr gut haltbar. Innerhalb von 3 Tagen veränderte sich der Widerstand einer Lösung, die in der Meßanlage belassen worden war, nur um 0,01 % . Damit ist sicher, daß weder Luft (Kohlendioxid setzt sich mit Alkoholat zu Alkylkarbonat um) eindringt noch eine Reaktion mit Glas stattfindet, wie sie an wäßrigen Alkalihydroxidlösungen in Apparaturen aus Geräteglas beobachtet wurde. In diesem Fall sind genaue Messungen nicht möglich. Es ist anzunehmen, daß Propylationen zunächst wie Hydroxidionen in der Glasoberfläche Silizium-Sauerstoff-Brücken sprengen. Die dabei entstehenden Kieselsäurepropylester-Gruppierungen verhindern aber auf Grund ihres hydrophoben Charakters einen weiteren Angriff. Neue Apparaturen müssen vorbehandelt werden, indem man in ihnen längere Zeit eine Alkalipropylatlösung aufbewahrt. Die Reinigung darf dann nur noch mit destilliertem Wasser, Alkohol (Methanol, Äthanol) und Aceton erfolgen. Diese Beobachtungen konnten auch an anderen Alkalialkoholat-Füllungen (Methylat, Äthylat, i-Propylat) gemacht werden.

IV.4.2.Meßergebnisse.

Es wurden zwei unabhängige Meßreihen mit je 7 bis 8 verschiedenen Elektrolytkonzentrationen ausgeführt. An jeder Lösungsmittelprobe wurde für alle Meßtemperaturen die Leitfähigkeit L_L des reinen Lösungsmittels bestimmt. Die Dichte der Lösung wurde als konzentrationsunabhängig betrachtet und gleich der Dichte des reinen Lösungsmittels gesetzt. Der aus dieser Vereinfachung entstehende Fehler kann gegenüber den anderen Fehlerquellen vernachlässigt werden. Aus dem Gewicht des zugegebenen Amalgams x_i und der Lösungsmittelprobe G errechnet sich die Konzentration c_i der Lösung für einen bekannten Amalgamtiter m bei einer gegebenen Temperatur nach

$$c_i = m\, x_i\, \rho / G \quad . \qquad \text{(IV-1)}$$

Die Konzentration c_i ist über die Dichte ρ des Lösungsmittels temperaturabhängig. Für jede Meßtemperatur ist der gültige Dichtewert zu verwenden.

Die Leitfähigkeit L_i' der Lösung muß um die Leitfähigkeit L_L des reinen Lösungsmittels korrigiert werden.

$$L_i = L_i' - L_L \qquad \text{(IV-2)}$$

Diese Korrektur kann nur der Leitfähigkeit, die von Neutralsalzen herrührt, Rechnung tragen. Die Verunreinigung des Lösungsmittels durch Säuren (z.B. Kohlendioxid) oder Salze schwacher Basen kann mit dieser einfachen Korrektur nicht erfaßt werden [26]. Die Leitfähigkeit des Lösungsmittels trägt dank der sorgfältigen Reinigung bei einer Elektrolytkonzentration von 10^{-4} mol/l (Anfangskonzentration) nur um 0,05 % zur Gesamtleitfähigkeit bei. Selbst ein Fehler von 20 % in der Leitfähigkeitskorrektur beeinträchtigt demnach die Genauigkeit der Meßergebnisse nicht.

Die Aquivalentleitfähigkeit Λ_i einer Elektrolytlösung der Konzentration c_i berechnet sich mit Hilfe der Gl. (IV-1) und der Gl. (IV-2) nach

$$\Lambda_i = A\, L_i \cdot 10^3 / c_i \quad . \qquad \text{(IV-3)}$$

Die Ergebnisse der Rechnung sind zusammen mit den Meßwerten und den Lösungsmitteldaten (ρ, R_L) in Tab.7 aufgeführt.

Tab.7 Meßergebnisse.

CsOPr-(1) , Meßreihe 1 .

G = 715,52 [g] , m = $6{,}3144 \cdot 10^{-2}$ [g-Atom Cs/kg-Amalgam]

t = 5,00[°C], ρ = 0,81522[g/ml], $R_L = 1{,}1 \cdot 10^8$[Ω]

Zugabe-Nr.	x_i[g]	R_i[Ω]	$c_i \cdot 10^4$[mol/l]	Λ_i[$\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$]
1	1,6419	52945	1,1812	13,6550
2	4,0262	23161	2,8965	12,7329
3	7,6158	13206	5,4790	11,8068
4	18,2948	6402,6	13,1617	10,1382
5	21,1374	5713,3	15,2068	9,8335
6	27,4914	4659,0	19,7780	9,2718
7	36,0397	3793,2	25,9278	8,6870
8	44,1234	3262,6	31,7434	8,2495

t =15,00[°C], ρ = 0,80737[g/ml], $R_L = 0{,}92 \cdot 10^8$[Ω]

1	1,6419	41160	1,1698	17,7360
2	4,0262	18226	2,8687	16,3381
3	7,6158	10527	5,4262	14,9556
4	18,2948	5202,4	13,0350	12,5985
5	21,1374	4658,3	15,0603	12,1779
6	27,4914	3820,1	19,5875	11,4178
7	36,0397	3128,0	25,6782	10,6368
8	44,1234	2701,8	31,4378	10,0586

Tab.7 Fortsetzung.

$t = 25{,}06[^{\circ}C]$, $\rho = 0{,}79939[g/ml]$, $R_L = 0{,}77 \cdot 10^8[\Omega]$

Zugabe-Nr.	x_i[g]	$R_i[\Omega]$	$c_i \cdot 10^4$[mol/l]	$\Lambda_i[\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}]$
1	1,6419	32620	1,1583	22,6033
2	4,0262	14661	2,8403	20,5138
3	7,6158	8599,3	5,3726	18,4910
4	18,2948	4341,0	12,9061	15,2491
5	21,1374	3899,7	14,9115	14,6920
6	27,4914	3217,2	19,3939	13,6929
7	36,0397	2649,1	25,4244	12,6851
8	44,1234	2296,9	31,1271	11,9499

$t = 35{,}00[^{\circ}C]$, $\rho = 0{,}79118[g/ml]$, $R_L = 0{,}62 \cdot 10^8[\Omega]$

1	1,6419	26489	1,1464	28,1237
2	4,0262	12122	2,8111	25,0678
3	7,6158	7234,4	5,3174	22,2076
4	18,2948	3734,3	12,7736	17,9105
5	21,1374	3365,8	14,7583	17,1992
6	27,4914	2793,6	19,1948	15,9327
7	36,0397	2313,7	25,1633	14,6746
8	44,1234	2014,0	30,8074	13,7698

Tab.7 Fortsetzung.

CsOPr-(1) , Meßreihe 2 .

G = 716,90 [g] , m = $6{,}3144 \cdot 10^{-2}$ [g-Atom Cs/kg-Amalgam]

t = 5,00[°C], ρ = 0,81522[g/ml], $R_L = 0{,}80 \cdot 10^8$[Ω]

Zugabe-Nr.	x_i[g]	R_i[Ω]	$c_i \cdot 10^4$[mol/l]	Λ_i[$\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$]
1	4,7147	20018	3,3853	12,6041
2	10,0315	10443	7,2030	11,3565
3	14,4252	7744,3	10,3579	10,6503
4	21,2723	5681,0	15,2744	9,8455
5	30,2519	4327,4	21,7221	9,0888
6	36,7076	3739,2	26,3575	8,6687
7	44,7390	3227,0	32,1244	8,2415

---

t =15,00[°C], ρ = 0,80737[g/ml], $R_L = 0{,}67 \cdot 10^8$[Ω]

1	4,7147	15805	3,3527	16,1195
2	10,0315	8374,3	7,1337	14,3002
3	14,4252	6260,0	10,2581	13,3036
4	21,2723	4632,5	15,1273	12,1913
5	30,2519	3555,3	21,5129	11,1701
6	36,7076	3084,8	26,1037	10,6098
7	44,7390	2672,4	31,8150	10,0486

Tab.7 Fortsetzung.

$t = 25{,}00[^{\circ}C]$, $\rho = 0{,}79939[g/ml]$, $R_L = 0{,}56 \cdot 10^8[\Omega]$

Zugabe-Nr.	$x_i[g]$	$R_i[\Omega]$	$c_i \cdot 10^4[mol/l]$	$\Lambda_i[\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}]$
1	4,7147	12768	3,3195	20,1528
2	10,0315	6886,7	7,0631	17,5628
3	14,4252	5193,8	10,1567	16,1948
4	21,2723	3878,9	14,9778	14,7052
5	30,2519	3000,4	21,3003	13,3681
6	36,7076	2613,6	25,8457	12,6476
7	44,7390	2273,5	31,5006	11,9296

$t = 35{,}00[^{\circ}C]$, $\rho = 0{,}79118[g/ml]$, $R_L = 0{,}45 \cdot 10^8[\Omega]$

1	4,7147	10605	3,2855	24,5150
2	10,0315	5831,5	6,9906	20,9558
3	14,4252	4440,2	10,0524	19,1399
4	21,2723	3347,8	14,8239	17,2148
5	30,2519	2610,5	21,0815	15,5241
6	36,7076	2283,0	25,5803	14,6293
7	44,7390	1993,8	31,1771	13,7442

Eine graphische Auftragung $\Lambda = f(c^{1/2})$ mit der Temperatur als Parameter zeigt eine zunehmende Krümmung der Kurven mit steigender Temperatur (Abb.24). Die Abweichungen vom Onsagerschen Grenzgesetz [27,28] können aus der Unvollständigkeit dieser Gleichung (Kap.V.1.) oder aus der Assoziation von gegensinnig geladenen Ionen zu Ionenpaaren (Kap.V.3.2.) herrühren, die keinen Beitrag zur Leitfähigkeit leisten. Ein graphisches Verfahren zur Auswertung der Leitfähigkeitsdaten eines assoziierenden Elektrolyten nach dem Grenzgesetz

$$\Lambda = \alpha\,[\Lambda_o - S\,(\alpha c)^{1/2}] \qquad \text{(IV-4)}$$

α = Anteil der freien Ionen (Kap.V.3.2.)

geben Fuoss und Kraus [29] an. Gl. (IV-4) läßt sich mit einer tabellierten Funktion $F(z) = 1-z[1-z[1-\ldots]^{-1/2}]^{-1/2}$ der Hilfsvariablen $z = \Lambda_o^{-3/2}(\Lambda c)^{1/2}S$ und dem Massenwirkungsgesetz Gl. (V-11) in der Form

$$\frac{F(z)}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_o} + \frac{K_A}{\Lambda_o^2}\,\frac{\Lambda c y_\pm^2}{F(z)} \qquad \text{(IV-5)}$$

schreiben. Ein Ausgangswert ${}_o\Lambda_o$ wird durch Extrapolation aus der graphischen Auftragung $\Lambda = f(c)^{1/2}$ gewonnen. Mit diesem Ausgangswert berechnet man für jeden Meßpunkt z und F(z). Der molare Aktivitätskoeffizient $y_\pm$ läßt sich mit dem Dissoziationsgrad α

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o F(z)} \qquad \text{(IV-6)}$$

nach dem Debye-Hückelschen Grenzgesetz [30]

$$\log y_\pm = 1{,}8246 \cdot 10^6\,(\varepsilon T)^{-3/2}\,(\alpha c)^{1/2} \qquad \text{(IV-7)}$$

berechnen. Aus einer graphischen Auftragung von

$$\frac{F(z)}{\Lambda} \quad \text{gegen} \quad \frac{K_A}{\Lambda_o^2}\,\frac{\Lambda c y_\pm^2}{F(z)}$$

ernält man einen ersten Wert für K_A und einen verbesserten Wert

$_1\Lambda_o$, mit dem die Rechnung bis zur Konvergenz wiederholt wird. Bei einem genügend genauen Ausgangswert $_o\Lambda_o$ erübrigt sich im allgemeinen bereits der zweite Iterationsschritt, da das Verfahren schnell konvergiert und das Grenzgesetz ohnehin für Lösungsmittel niedriger DK selbst für verdünnte Lösungen nicht erfüllt ist. Die Daten der Meßreihe 1 wurden nach dem beschriebenen Verfahren ausgewertet. Aus der graphischen Auftragung in Abb.25 erkennt man, daß wie erwartet keine vollkommene lineare Abhängigkeit vorliegt. Eine gestrichelt eingezeichnete Gerade verdeutlicht die Abweichungen, die aus der Unvollständigkeit der zugrunde gelegten Leitfähigkeitsgleichung herrühren. Die Tangente an die Kurve im Bereich der verdünnten Lösungen liefert aus dem Ordinatenabschnitt $_1\Lambda_o$ und aus der Steigung mit $_1\Lambda_o$ die Assoziationskonstante K_A. Das Verfahren wurde für die Meßdaten bei 5°C wiederholt. Die Auftragung der verbesserten Werte fällt mit dem ersten Iterationsschritt praktisch zusammen. Bei einer angestrebten Genauigkeit von 1 % in Λ_o konnte in allen Fällen auf eine Wiederholung des Rechenverfahrens verzichtet werden.

Unabhängig von der Kritik, die die verwendete Leitfähigkeitsgleichung betrifft, zeigen die Ergebnisse der Rechnungen, die in Tab.8 aufgeführt sind, daß die Assoziationskonstante K_A mit zunehmender Temperatur steigt. Erfahrungsgemäß liegen die nach der Methode von Fuoss und Kraus gewonnenen K_A-Werte zu hoch, ihre relative Lage zueinander wird jedoch richtig wiedergegeben. Diese Werte für K_A können ebenso wie die Λ_o-Werte als Ausgangswerte für ein numerisches Ausgleichsverfahren (Kap.V.2.1.) unter Zugrundelegung einer vollständigen Leitfähigkeitsgleichung (Kap.V.1.) verwendet werden.

Tab.8 Leitfähigkeitsdaten aus der Auswertung nach dem Iterationsverfahren von Fuoss und Kraus (Meßreihe 1).

t[°C]	5	15	25	35
$_o\Lambda_o$	14,9	20	26	33
$_1\Lambda_o$	14,84	19,53	25,38	32,47
$_1K_A$	462	629	818	1244

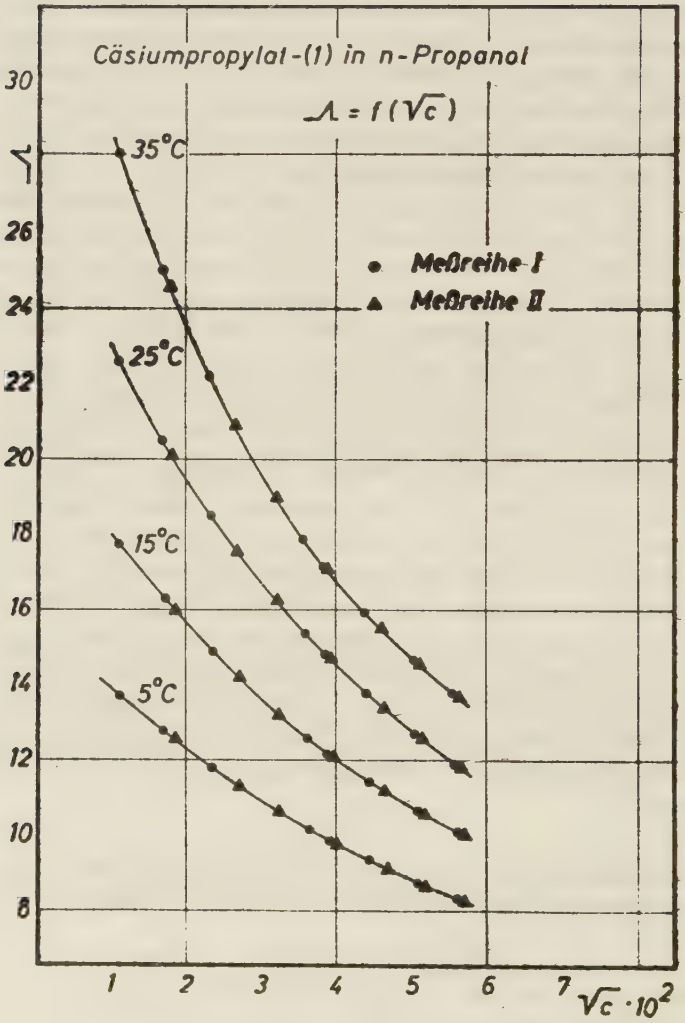


Abb.24 Auftragung nach dem Onsagerschen Grenzgesetz.

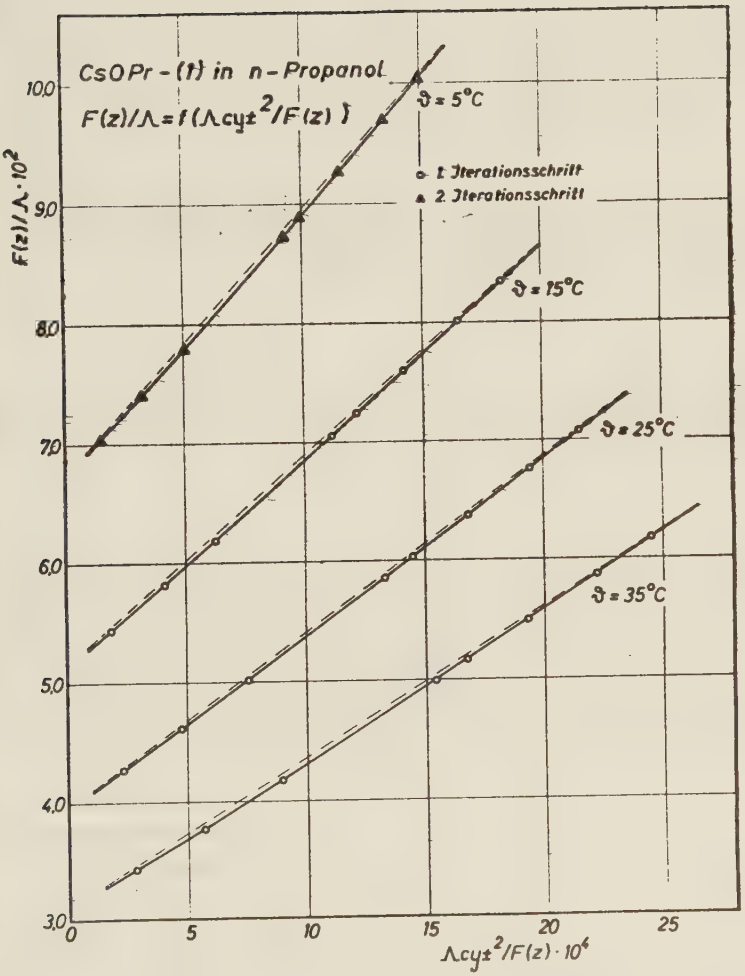


Abb.25 Bestimmung der Leitfähigkeitsdaten nach Fuoss und Kraus.

K A P I T E L V

Diskussion der Ergebnisse im Rahmen der vollständigen Leitfähigkeitstheorie.

V.1. Die vollständige Leitfähigkeitsgleichung.

Die Äquivalentleitfähigkeit Λ_c einer Elektrolytlösung läßt sich in allgemeiner Form durch die Funktion

$$\Lambda_c = f[c, \Lambda_o, a, \varepsilon, \eta, T]$$

ausdrücken, die den Einfluß des Elektrolyten durch seine Konzentration c [mol/l] und einen Abstandsparameter a beschreibt. Die physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels werden durch die makroskopische Dielektrizitätskonstante ε und die makroskopische Viskosität η beschrieben. Die Äquivalentleitfähigkeit Λ_o bei verschwindender Konzentration ($c \to 0$) spiegelt Eigenschaften des Elektrolyten und des Lösungsmittels wieder.

Die Äquivalentleitfähigkeit bei endlicher Elektrolytkonzentration wird gegenüber Λ_o im wesentlichen durch zwei Effekte vermindert. Im elektrischen Feld wird die symmetrische Ladungsverteilung in der Ionenwolke in der Weise gestört, daß sich gegensinnig geladene Ionen hinter dem wandernden Ion häufen und die wirksame Feldstärke in der Wanderungsrichtung vermindern (Relaxationsterm Λ_I). Weiternin bewegen die Ionen der Wolke Lösungsmittel im Gegenstrom zum wandernden Ion (elektrophoretischer Term Λ_{II}). Eine Leitfähigkeitsgleichung für vollständig dissoziierte Elektrolyte der Form $\Lambda_c = \Lambda_o - \Lambda_I - \Lambda_{II}$ wurde erstmals von Fuoss und Onsager begründet [31].

$$\Lambda_c = \Lambda_o - Sc^{1/2} + E'c \ln c + J_1 c - J_2 c^{3/2} \qquad (V\text{-}1)$$

Sie enthält in allen Koeffizienten S, E', J_1 und J_2 Anteile aus der Relaxation und der Elektrophorese.

Barthel [23] zeigt, daß verschiedene Ionenverteilungsfunktionen, unterschiedliche Randbedingungen und Näherungen in der Lösung der Poissongleichung und eine abweichende Berücksichtigung zusätzlicher, auf die Ionenbeweglichkeit wirksamer Effekte zu Leitfähigkeitsgleichungen vom selben Formeltyp führen. Lediglich der funktionale Zusammenhang der einzelnen Koeffizienten mit den vorgegebenen Parametern unterscheidet sich von Fall zu Fall. Die Koeffizienten der Leitfähigkeitsgleichungen von Onsager [27,28], Fuoss - Onsager [31], Pitts [32,33] und Falkenhagen - Kremp [34] lassen sich in einheitlicher Form darstellen.

Die Leitfähigkeitsgleichung der assoziierenden Elektrolyte läßt sich aus der Leitfähigkeitsgleichung der vollständig dissoziierten Elektrolyte mit der Konzentration αc an freien Ionen unter der Hypothese des Massenwirkungsgesetzes (Kap.V.3.2., Gl.(V-11)) für das Dissoziationsgleichgewicht herleiten.

Die ad-hoc-Hypothese einer Massenwirkungskonstante K_A der Ionenassoziation entfällt in einer neuen Leitfähigkeitsgleichung symmetrische ionophorer Elektrolyte von Fuoss, Onsager und Skinner [35]. Diese Gleichung enthält den Boltzmannfaktor in der Ionenverteilungsfunktion vollständig und liefert einen Ausdruck A für die Verminderung der Leitfähigkeit durch Kontaktionenpaare, der sich mit fallender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels dem Wert für K_A nach Gl. (V-14) asymptotisch nähert.

$$\Lambda = \Lambda_o - Sc^{1/2} + E'c \ln \tau^2 + Lc - A\Lambda_o c\, e^{-2\tau} \qquad (V\text{-}2)$$

$$\tau = -\ln y_{\pm} = 4{,}2016 \cdot 10^6 (\varepsilon T)^{-3/2} c^{1/2}$$

(Aktivitätskoeffizient nach dem Debye - Hückelschen - Grenzgesetz in der für einen 1.1-Elektrolyten gültigen Form)

Die Leitfähigkeitsgleichung (V-2) von Fuoss, Onsager und Skinner enthält als Grenzform die Leitfähigkeitsgleichung von Fuoss -

Onsager, sowohl in der für vollständig dissoziierte Elektrolyte gültigen Form Gl. (V-1) als auch in der für assoziierende Elektrolyte gültigen Form Gl. (V-3) [36].

Für assoziierende Elektrolyte schreibt sich Gl. (V-1) mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes unter Vernachlässigung des J_2-Terms als

$$\Lambda = \Lambda_o - S(\alpha c)^{1/2} + E'\alpha c \ln \alpha c + J\alpha c - K_A \Lambda c y_\pm^2 \alpha \quad . \qquad (V-3)$$

Fuoss [36] nimmt an, daß eine genauere Behandlung des Problems zu einer Leitfähigkeitsgleichung der Form

$$\Lambda = \Lambda_o - S(\alpha c)^{1/2} + E'\alpha c \ln \alpha r^2 + L\alpha c - K_A \Lambda c y_\pm^2 \alpha \qquad (V-4)$$

führen müßte. Gl. (V-4) läßt sich für kleine Konzentrationen wegen $r^2 = 6E_1' c$ in der für 1.1-Elektrolyte gültigen Form

$$\Lambda = \Lambda_o - S(\alpha c)^{1/2} + E'\alpha c \ln 6E_1' \alpha c + L\alpha c - K_A \Lambda c y_\pm^2 \alpha \qquad (V-5)$$

$$S = S_1 \Lambda_o + S_2 = 0{,}8204 \cdot 10^6 \, \Lambda_o/(\varepsilon T)^{3/2} + 82{,}501/\eta(\varepsilon T)^{1/2}$$

$$E' = E_1' \Lambda_o - E_2' = 6{,}7747 \cdot 10^{12} \, \Lambda_o/(\varepsilon T)^3 - 0{,}9977 \cdot 10^8/\eta(\varepsilon T)^2$$

schreiben, nach der die experimentellen Daten ausgewertet wurden. Der L-Term übernimmt die Rolle eines Parameters, der ebenso wie Λ_o und K_A mit Hilfe einer von Barthel [23] angegebenen Ausgleichsrechnung ermittelt wurde.

Die Koeffizienten S und E' aller Leitfähigkeitsgleichungen enthalten den Ionendurchmesser a nicht; sie sind folglich für alle Gleichungen identisch. Wenn nun nicht speziell vom Modell aus über den Abstandsparameter a verfügt wird, so bleibt diese Möglichkeit für die Deutung der Assoziationskonstante offen. Allerdings kann dann nicht mehr a aus L berechnet werden. Dieser Weg soll in der theoretischen Behandlung (Kap.V.3.2.) eingeschlagen werden.

V.2. Darstellung der Ergebnisse nach der vollständigen Leitfähigkeitsgleichung.

Die experimentellen Daten sind nach der Leitfähigkeitsgleichung (V-5) graphisch auswertbar [23]. Jedoch ist das graphische Iterationsverfahren mit aufwendigen numerischen Rechnungen verbunden, sodaß vorteilhafter eine Ausgleichsrechnung mit Hilfe einer elektronischen Datenverarbeitungsanlage durchgeführt wird.

V.2.1. Rechenprogramm zur Auswertung der Meßdaten nach der vollständigen Leitfähigkeitsgleichung.

Die gemessene Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda_{i\ gem.}$ wird als Funktion der Konzentration c_i und der Parameter Λ_o, L und K_A dargestellt, die sich mit den Ausgangswerten ${}_o\Lambda_o$, ${}_oL$ und ${}_oK_A$ in der Form

$$\Lambda_{i\ gem.} \approx \Lambda_{i\ ber.}\ ({}_o\Lambda_o+\Delta\Lambda_o,\ {}_oL+\Delta L,\ {}_oK_A+\Delta K_A;\ c_i)$$

schreibt. Nach einem Ausgleichsverfahren werden iterativ Verbesserungen $\Delta\Lambda_o$, ΔL und ΔK_A derart bestimmt, daß die Quadratsumme Σv_i^2 der Abweichungen $v_i = \Lambda_{i\ ber.} - \Lambda_{i\ gem.}$ ein Minimum wird. Die Verbesserungen werden iterativ berechnet bis eine in ΔL vorgegebene Schranke unterschritten wird.

Die Datenverarbeitungsanlage berechnet nach dem in Algol 60 geschriebenen Programm (Übersetzer: Alcor Kiel X1) zunächst aus der eingegebenen Amalgamkonzentration AKO [*], der Amalgammenge AGE, der Zellenkonstante ZK, dem Gewicht ML, der Dichte DI und dem Widerstand RL des Lösungsmittels, sowie aus dem Widerstand R der Elektrolytlösung den zugehörigen Λ - Wert LA, der zusammen mit der Konzentration C und der Quadratwurzel WC ausgegeben wird. LA und C werden gleichzeitig gespeichert (Felder LA[P] und C[P]). Die Koeffizienten S und E der Leitfähigkeitsgleichung werden aus den eingegebenen Daten für die Temperatur T, die Dielektrizitätskonstante DK und die Viskosität ETA berechnet. Die Iteration beginnt mit einem Näherungswert für den Dissoziationsgrad Go aus der Beziehung Go = LA/LAo. Die Anfangswerte für LAo, L und KA (Assoziationskonstante) werden eingegeben. Der natürliche Logarithmus des mittleren Aktivitätskoeffizienten TAU wird nach

[*] Die Abkürzungen beziehen sich auf das unten wiedergegebene Rechenprogramm.

Debye - Hückel berechnet. Die Schranke in L, bei der die Iteration beendet wird, wird ebenfalls eingegeben. Die Rechenanlage gibt die Leitfähigkeitsdaten LAo, L und KA und anschließend den Aktivitätskoeffizienten FDH, den Dissoziationsgrad GIP und die Abweichung Ho zwischen berechneten und gemessenen Λ - Werten aus. Das Flußdiagramm des nachfolgenden Rechenprogramms ist in loc. cit. [23] wiedergegeben.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tab.9 aufgeführt. Die Leitfähigkeitsdaten Λ_o, L, K_A und die Standardabweichung σ_A werden angegeben.

Tab.9 Ergebnisse der Auswertung nach Gl. (V-5) .

CsOPr-(1) , Meßreihe 1 .

t [°C]	Λ_o [$\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$]	L [$\Omega^{-1}cm^2mol^{-2}l$]	K_A [l mol^{-1}]	σ_A
5,00	14,852	52	414	0,006
15,00	19,567	53	580	0,006
25,06	25,432	64	823	0,012
35,00	32,473	49	1168	0,025

CsOPr-(1) , Meßreihe 2 .

5,00	15,012	101	449	0,002
15,00	19,794	127	625	0,003
25,00	25,750	167	880	0,003
35,00	32,936	198	1248	0,003

Rechenprogramm.

```
'BEGIN''COMMENT'AUSWERTUNG VON LEITFAEHIGKEITSMESSUNGEN NACH DER
FUOSS-ONSAGER-SKINNER GLEICHUNG VON 1965;

'REAL'   AKO, ZK, GRX1, GRX2;
READ(AKO, ZK, GRX1, GRX2);
'BEGIN'
 'REAL'  T, DK, ETA, DI, DIK;
 'INTEGER' NS, NM, Q;

 TEMPERATUR:

 Q:= 1;
 READ(T, DK, ETA, DI, DIK, NS, NM);
 PAGE;NLCR;SPACE(42);WRITE("NR  :");NLCR;SPACE(42);
 WRITE("DATUM   :");NLCR;SPACE(42);WRITE("PROGRAMM:");
 NLCR;SPACE(42);WRITE("DATEN  :"),NLCR;WRITE("ALKOHOLAT :");
 NLCR;SPACE(7);WRITE("GRX2 =");FIXTA(2,3,GRX2);WRITE(")");
 NLCR;NLCR;WRITE("TEMPERATUR:");SPACE(2);FIXTA(3,3T-273.16);
 WRITE("GRAD C");

 'BEGIN'
    'REAL' LAo, L, KA;
    'INTEGER' Z, P;
    'ARRAY' R, ADE, C, LA[1:NM];

    'FOR' Z:=1 'STEP' 1 'UNTIL' NS 'DO'

    'BEGIN'
       'REAL' ML, RL, AGE, WC;
       'INTEGER' NMS;
       READ(ML, RL, NMS); AGE:=o;
       NLCR; WRITE("MESS-SERIE"); TAB; TYPE(Z); SPACE(12);
       WRITE("VOM");NLCR; SPACE(1); WRITE("P"),SPACE(4);
       WRITE("EL-LYTKONZ");SPACE(5);WRITE("LAMBDA");
       SPACE(6);WRITE("WURZ KONZ");
       'FOR' P:=Q 'STEP' 1 'UNTIL' Q+NMS-1 'DO'

       'BEGIN'
          READ(R[P], ADE[P]; AGE:= AGE+ADE[P];
          C[P]:= AGExAKOxDI/(ML-AGExAKOxDIK);
          LA[P]:= 10^3xZKx(1/R[P]-1/RL)/C[P]; WC:= SQRT(C[P]);
          NLCR;FIXTA(2,o,P);TAB;FIXTA(o,1o,C[P]);SPACE(4);
          FIXTA(2,4,LA[P]);SPACE(4);FIXTA(o,7,WC);
       'END';
       Q:= Q+NMS;
    'END';
    NLCR; NLCR;SPACE(3); WRITE("LAMBDAo"); SPACE(11); WRITE("L");
    SPACE(15); WRITE("KA");
    READ(LAo, L, KA);
    NLCR;FIXTA(3,4,LAo);SPACE(7);FIXTA(4,3,L);SPACE(6);
    FIXTA(5,3,KA);WRITE("AUSGANGSWERTE");
```

```
'BEGIN'
'COMMENT' LAMBDAo, L, KA DER FOS-GL.NACH DER METHODE DER
 KLEINSTEN FEHLERQUADRATE;
  'REAL' S,S1,E,E1,E2,Go,CGo,G,GIP,CG,WCG,AI,TAU,FDH,QF1,QT,
         B1,D,KL1,KL2,Fo,Ho,QHo,ALAo,AL,AKA,H;
  'INTEGER' N, I, J, K;
  'ARRAY' A[1:3,1:3], B,X[1:3];
  X[2]:= GRX2+1.0;

  ANFANG:

  'IF' ABS(X[2]) 'LESS' GRX2 'THEN'
     'BEGIN' NLCR;NLCR;FIXTA(3,4,LAo);SPACE(7);FIXTA(4,3,L);
      SPACE(6);FIXTA(5,3,KA);WRITE("ENDWERTE");NLCR;NLCR;SPACE(1);
      WRITE("P");SPACE(4);WRITE("ASS GRAD");SPACE(4);
      WRITE("AKTIV");SPACE(4);WRITE("ABWEICH ZW BER U EXP");NLCR;
      SPACE(8);WRITE("  10^2");SPACE(7);WRITE("KOEFF");SPACE(7);
      WRITE("LAMBDA WERTEN");
     'END';
  QHo:= 0;
  QT  := TxDK;
  S1  := 0.8204 10^6/QT'POWER'1.5;
  S   := S1xLAo+82.50/(ETAxSQRT(QT));
  E1  := 2.942 10^12/QT'POWER'3;
  E2  := 0.4333 10^8/(ETAxQTxQT);
  E   := E1xLAo-E2;
  A[1,1]:=0;  A[1,2]:=0;  A[1,3]:=0;  B[1]:=0;
              A[2,2]:=0;  A[2,3]:=0;  B[2]:=0;
                          A[3,3]:=0;  B[3]:=0;
  'FOR' P:=1 'STEP' 1 'UNTIL' NM 'DO'

  'BEGIN'
     Go:=LA[P]/LAo;

     ITER:

     CGo:=C[P]xGo;
     G:=LA[P]/(LAo-SxSQRT(CGo)+ExCGoxLN(E1x6xCGo)+LxCGo);
     'IF' ABS(G-Go) 'GREATER' 10^-6 'THEN'
          'BEGIN' Go:=G; 'GOTO' ITER 'END';

     GIP:=10^2-Gx10^2;CG:=C[P]xG;WCG:=SQRT(CG);AI:=CGxLN(E1x6xCG);
     TAU:=4.201610^6xWCG/QT'POWER'1.5;FDH:=EXP(-TAU);
     QF1:=EXP(-2xTAU);B1:=CGxQF1;D:=1+KAxB1;KL1:=1-S1xWCG+E1xAI;
     KL2:=LAo-SxWCG+ExAI+LxCG; Fo:=KL2/D; Ho:=Fo-LA[P];

     'IF' ABS(X[2]) 'LESS' GRX2 'THEN'
        'BEGIN' NLCR;FIXTA(2,0,P);SPACE(4);FIXTA(2,3,GIP);
                SPACE(3);FIXTA(0,5,FDH);SPACE(8);FIXTA(1,5,Ho);
                QHo:=QHo+Ho'POWER'2;
        'IF' P 'EQUAL' NM 'THEN'  'BEGIN' NLCR;NLCR;
                                   WRITE("SIGMA ="); TAB;
                                   FIXTA(1,5,SQRT(QHo/(NM-3)))
                                  'END'
        'END';
     ALAo:=KL1/D;  AL:=CG/D;  AKA:= -B1xKL2/(DxD);
```

```
    A[1,1]:=A[1,1]+ALAoxALAo;
    A[1,2]:=A[1,2]+ALAoxAL;
    A[1,3]:=A[1,3]+ALAoxAKA;    B[1]:=B[1]+ALAoxHo;
    A[2,2]:=A[2,2]+ALxAL;
    A[2,3]:=A[2,3]+ALxAKA;      B[2]:=B[2]+ALxHo;
    A[3,3]:=A[3,3]+AKAxAKA;     B[3]:=B[3]+AKAxHo;
'END';

'IF' ABS(X[2]) 'LESS' GRX2 'THEN' 'GOTO' TEMPERATUR;
A[2,1]:=A[1,2];
A[3,1]:=A[1,3];
A[3,2]:=A[2,3];

N:=3;   'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'

'BEGIN'
   K:=1;  'FOR' J:=I+1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
   'BEGIN' 'IF' ABS(A[J,I]) 'GREATER' ABS(A[K,I]) 'THEN' K:=J 'END';
   'IF' K 'GREATER' I 'THEN'
   'BEGIN' 'FOR' J:=I 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
         'BEGIN' H:=A[I,J];A[I,J]:=A[K,J];A[K,J]:=H   'END';
          H:=B[I];   B[I]:=B[K];   B[K]:=H
   'END';
   'IF' A[I,I] 'EQUAL' 0 'THEN'
         'BEGIN' NLCR;FLOT(5,A[I,I]);SPACE(4);TYPE(I);
         'GOTO' FINAL 'END';
   'FOR' K:=I+1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
         A[I,K]:= -A[I,K]/A[I,I];B[I]:= -B[I]/A[I,I];
   'FOR' J:=I+1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
         'BEGIN' 'FOR' K:=I+1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
          A[J,K]:=A[J,K]+A[I,K]xA[J,I];B[J]:=B[J]+B[I]xA[J,I]
         'END'
'END';

'FOR' I:=N 'STEP' -1 'UNTIL' 1 'DO'

'BEGIN' X[I]:=B[I];
      'FOR' K:=I+1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' X[I]:=X[I]+A[I,K]xX[K]

'END';
'IF' ABS(X[1]) 'GREATER' GRX1 'THEN'
      'BEGIN' NLCR;NLCR;WRITE("ABBRUCH DER RECHNUNG");SPACE(4);
       FLOT(4,X[1]);TAB;FLOT(4,X[2]);TAB;FLOT(4,X[3]);
       'GOTO' TEMPERATUR

      'END';

LAo:=LAo+X[1];
L  :=L+X[2];
KA :=KA+X[3];
NLCR;FLOT(7,LAo);TAB;FLOT(7,L);TAB;FLOT(7,KA);

'GOTO' ANFANG;

FINAL:
 'END'
'END'; 'GOTO' TEMPERATUR
'END'

'END'
```

V.3. Ergebnisse aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit.

V.3.1. Grenzleitfähigkeit.

Bei unendlicher Verdünnung der Elektrolytlösung bewegen sich die Ionen im elektrischen Feld ohne Wechselwirkungen aufeinander auszuüben. Beschreibt man die Ionen als elektrisch geladene Kugeln in einem homogenen, isotropen Medium, das keine spezifischen Wechselwirkungen mit den Ionen eingeht, so bewegen sich diese gemäß dem Stokes'schen Gesetz. Die Grenzleitfähigkeit ergibt sich unter diesen Bedingungen für einen 1.1-Elektrolyten aus den Radien a_+, a_- der Ionen und aus der Viskosität des Lösungsmittels nach der Beziehung

$$\Lambda_o = \frac{e_o F}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{a_+} + \frac{1}{a_-}\right) \qquad \text{(V-6)}$$

bzw.

$$\Lambda_o \eta = 0{,}8194 \cdot 10^{-8} \left(\frac{1}{a_+} + \frac{1}{a_-}\right) \qquad [a] = \text{Å} \ .$$

V.3.1.1. Die Walden - Regel.

Gl. (V-6) fordert die Konstanz des Produktes $\Lambda_o\eta$ für einen gegebenen Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln. Walden [37] fand vornehmlich für große Ionen in nichtassoziierenden Lösungsmitteln experimentell, daß $\Lambda_o\eta$ näherungsweise konstant ist. Abweichungen lassen sich durch Wechselwirkungen der Ionen mit den Lösungsmittelmolekülen und der Lösungsmittelmoleküle untereinander erklären (unterschiedliche Solvatation führt zu abweichenden Ionenradien). Für Wasser und kleine Ionen z.B. ist die Walden - Regel fast immer schlecht erfüllt.

Das Walden - Produkt $\Lambda_o\eta$ sollte jedoch für ein gegebenes System Elektrolyt/Lösungsmittel keine Temperaturabhängigkeit zeigen, wenn sich im betrachteten Temperaturintervall die Solvatation der Ionen nicht ändert. In Tab.10 ist das Walden - Produkt für das untersuchte System CsOPr-(1)/n-PrOH aufgeführt.

Tab.10 Temperaturabhängigkeit des Walden - Produkts.

CsOPr-(1) , Meßreihe 1 .

t[°C]	5	15	25	35
$\Lambda_o\eta$	0,4715	0,4839	0,4928	0,4968

CsOPr-(1) , Meßreihe 2 .

$\Lambda_o\eta$	0,4767	0,4894	0,4990	0,5040

Die Temperaturabhängigkeit des Walden - Produkts liegt bei + 0,09 % $grad^{-1}$. Auch an anderen Systemen mit assoziierenden Lösungsmitteln [38] wurde eine große Temperaturabhängigkeit des Walden - Produkts gefunden.

V.3.1.2.Kinetische Theorie der Ionenleitfähigkeit.

Polissar [39] zeigte, daß bei Transportvorgängen im molekularen Bereich die Bedingungen für die Anwendbarkeit des Stokes'schen Gesetzes nicht erfüllt sind. Die Ionen bewegen sich in Sprüngen zwischen den durch die Struktur des Lösungsmittels bedingten Gleichgewichtslagen. Mit dieser Vorstellung ist die Theorie des Übergangszustands anwendbar. Die freie Aktivierungsenthalpie des Platzwechsels ΔG^*_{oi} und die Grenzionenbeweglichkeit λ_{oi} sind hierin über die Beziehung [40]

$$\lambda_{oi} = \frac{1}{6} \frac{z_i e_o F}{h} L^2 \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{oi}}{RT}\right) \qquad (V\text{-}7)$$

verknüpft. L bedeutet die mittlere Sprunglänge des Ions.

Differenziert man die logarithmische Form der Gl. (V-7) bei

konstantem Druck P nach der Temperatur T, ergibt sich die Relation

$$\left(\frac{\partial \log \lambda_{oi}}{\partial T}\right)_P = 2\left(\frac{\partial \log L}{\partial T}\right)_P + \frac{\Delta H^*_{oi}}{2{,}303\ RT^2} \qquad \text{(V-8)}$$

mit

$$\left(\frac{\partial \log L}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{3}\left(\frac{\partial \log V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{3}\left(\frac{\partial \log \rho}{\partial T}\right)_P$$

da L^3 ein Volumen V und damit proportional $1/\rho$ ist. Unter der Annahme, daß

$$\left(\frac{\partial \log \lambda_{o+}}{\partial T}\right)_P \approx \left(\frac{\partial \log \lambda_{o-}}{\partial T}\right)_P \approx \left(\frac{\partial \log \Lambda_o}{\partial T}\right)_P$$

ist [*], wird die Beziehung

$$\left(\frac{\partial \log \Lambda_o}{\partial T}\right)_P = -\frac{2}{3}\left(\frac{\partial \log \rho}{\partial T}\right)_P + \frac{\Delta H^*_o}{2{,}303\ RT^2} \qquad \text{(V-9)}$$

erhalten, deren (unbestimmte) Integration die Gleichung

$$\log \Lambda_o = -\frac{2}{3} \log \rho - \frac{\Delta H^*_o}{2{,}303\ RT} + C \qquad \text{(V-10)}$$

liefert.

Eine graphische Auftragung von $\log \Lambda_o + 2/3 \log \rho$ gegen $1/T$ (Abb.26) ergibt in sehr guter Näherung eine Gerade. Dieses Ergebnis bestätigt Gl. (V-10). ΔH^*_o ist in üblicher Näherung im Intervall 5 bis 35°C temperaturunabhängig. Die Temperaturabhängigkeit des Walden - Produkts ist also nicht durch eine temperaturabhängige Solvatation zu erklären, da diese sich in der Aktivierungsenthalpie ΔH^*_o äußern müßte, sondern die Walden - Regel ist keine geeignete Grundlage zur Diskussion der Grenzleitfähigkeiten. Leider ist es aber bisher nicht möglich, Grenzleitfähigkeiten nach Gl. (V-7) zu berechnen, da die notwendigen Daten nicht unabhängig von Leitfähigkeitsmessungen zu erhalten sind.

[*] Bekanntlich liegt der Temperaturgradient der elektrolytischen Leitfähigkeit bei 2 bis 3 % .

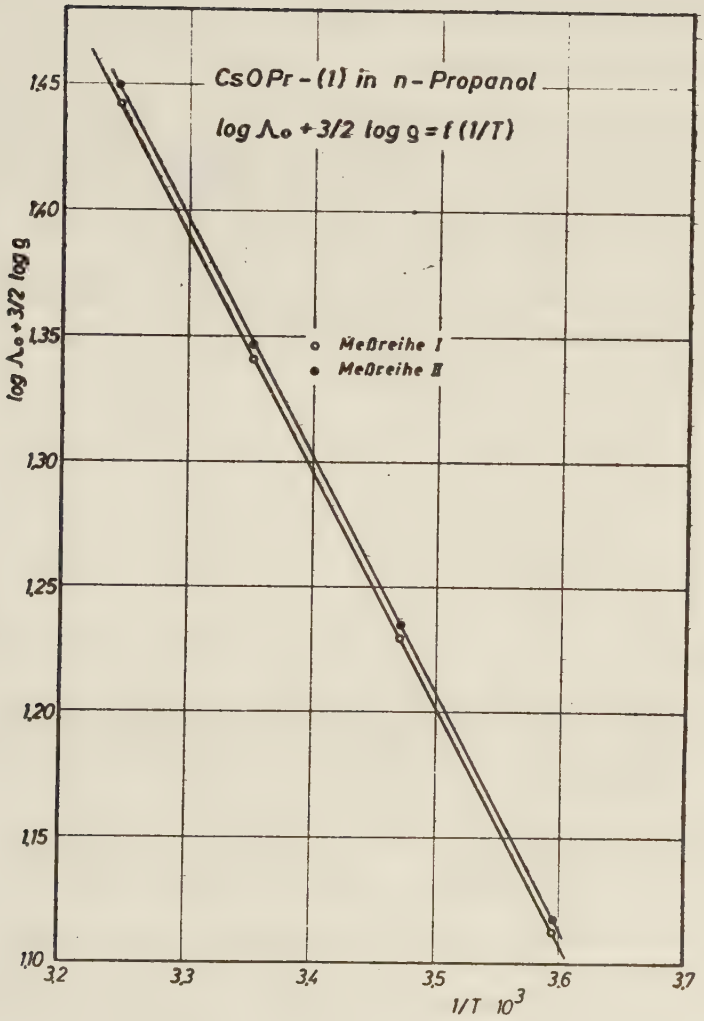


Abb.26 Bestimmung der Aktivierungsenthalpie der Ionenwanderung.

Aus der graphischen Auftragung (Abb.26) läßt sich die Aktivierungsenthalpie $\Delta H_o^{\neq}$ mit 4360 ± 15 cal/mol als Mittelwert aus den beiden Meßserien 1 und 2 bestimmen.

V.3.2.Die Assoziationskonstante.

Ionophore Elektrolyte dissoziieren vollständig, bilden aber in Lösungsmitteln hinreichend niedriger DK Assoziate. Die Dissoziation ist mit einer Solvatation der Ionen verbunden, sodaß die Beschreibung des Assoziationsprozesses grundsätzlich von den solvatisierten Ionen in der Lösung auszugehen hat.

$$(A^+)_{solv.} + (B^-)_{solv.} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} (A^+(\underset{I}{solv.})_n B^-)_{solv.} \overset{K_2}{\rightleftharpoons}$$

$$(A^+(\underset{II}{solv.})_{n-1} B^-)_{solv.} \cdots\cdots \overset{K_{n+1}}{\rightleftharpoons} (A^+B^-)_{solv.}$$

Die Gleichgewichtskonstante

$$K_A = \frac{1-\alpha}{c(\alpha y_\pm)^2} \qquad (V\text{-}11)$$

α : Anteil der freien Ionen; $y_\pm$: mittlerer Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten (der Aktivitätskoeffizient des Assoziats ist gleich 1 gesetzt).

ist die Bruttokonstante des Prozesses. In der Kontinuumstheorie können die Konfigurationen I, II usw. nur indirekt (Abstandsparameter, freie Enthalpie des Prozesses) erfaßt werden.

Bjerrum [41] berechnete die Assoziationskonstante aus einer Wahrscheinlichkeitsfunktion w_{ji} für den Aufenthalt eines i-Ions in der Umgebung eines j-Ions (Bezugsion) innerhalb einer Kugelschale zwischen r und r + Δr (r: Abstand vom Bezugsion). Den Betrachtungen liegt eine Boltzmann-Verteilung für die ortsabhängige Konzentration n_{ji} [Teilchen/ml] der i-Ionen in der Umgebung eines j-Ions zugrunde,

$$n_{ji} = n_i \exp\left(- e_o z_i \Phi_j(r)/kT\right) \qquad (V\text{-}12)$$

in der n_i die analytische Konzentration [Teilchen/ml] und z_i die Valenz der i-Ionen bedeutet. $\Phi_j(r)$ ist das ortsabhängige Potential im Abstand r vom Bezugsion.

Die Funktion w_{ji} hat ein Minimum bei

$$r_{min.} = q = - \frac{z_i z_j e_o^2}{2\,\varepsilon kT}$$

Nach Bjerrum gelten gegensinnig geladene Ionen im Abstand $r < q$ als assoziiert. Durch Integration der Wahrscheinlichkeitsfunktion w_{ji} zwischen einem Abstand a für das Kontaktionenpaar und q erhält Bjerrum unter gewissen Vereinfachungen ($y_\pm = 1$ und $\alpha^2 = 1$)

$$K_A = \frac{4\pi N_L}{1000}\, a^3\, b^3\, Q(b) \qquad (V\text{-}13)$$

$$b = \frac{e_o^2}{\varepsilon akT} \quad ; \quad Q(b) : \text{tabellierte Funktion [42]} .$$

Untersuchungen von Fuoss und Kraus [42], die mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen an Tetra-i-amylammoniumnitrat in Wasser/Dioxan-Mischungen die Assoziationskonstante in einem DK-Bereich von 2,2 bis 79 bestimmten, bestätigten die Bjerrumsche Assoziationstheorie in ihrer grundsätzlichen Aussage bezüglich des Zusammenhangs zwischen K_A und der DK des Lösungsmittels. Die Voraussage der Theorie, daß die Assoziation exakt im Abstand q aussetzen soll, ist modellgebunden und trägt spezifischen Wechselwirkungen zwischen Ionen und Lösungsmittel nicht Rechnung.

Fuoss hält nur Kontaktionenpaare für ausschlaggebend.[43].

$$K_A = \frac{4\pi N_L}{3000}\, a^3 e^b \qquad (V\text{-}14)$$

Denison und Ramsay [44] fanden über einen Bornschen Kreisprozeß $K_A \approx e^b$ und bestätigten somit die funktionale Abhängigkeit der

Gl. (V-14). Fernández-Prini und Prue [45] tragen der dielektrischen Sättigung im Feld der Ionen durch eine ortsabhängige DK im Boltzmann-Faktor Rechnung.

Alle diese Beziehungen lassen spezifische Wechselwirkungen zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen nicht zu. So können z.B. die unterschiedlichen Assoziationskonstanten von verschiedenen Tetraalkylammoniumsalzen in Lösungsmitteln nahezu gleicher DK [46], wie z.B. Äthylenchlorid (10,23), Äthylidenchlorid (10,00) und o-Dichlorbenzol (9,93) aus den voranstehenden Beziehungen nicht erklärt werden. Der geringe Unterschied von 0,3 in der DK reicht nicht aus, die beobachtete Variation in K_A um den 10 - fachen Betrag zu interpretieren.

Die Ergebnisse aus der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit am System CsOPr-(1)/n-Propanol stellen einen noch strengeren Test für die klassische Assoziationstheorie dar, da mit der Temperatur die physikalischen Daten des Lösungsmittels, nicht aber das Lösungsmittel selbst, geändert werden. Eine Auftragung im Sinne der klassischen Assoziationstheorie - $\log K_A = f(1/\varepsilon T)$ - zeigt, daß die experimentellen Werte von einer gestrichelt eingezeichneten Geraden systematisch abweichen (Abb.27).

Die mit der Bildung eines Ionenassoziats verbundene Änderung der Solvatation wurde erstmalig von Gilkerson [47] erfaßt, der auf statistischer Grundlage mit Hilfe der Kirkwoodschen Theorie des freien Volumens [48] die Beziehung

$$K_A = \left(\frac{h^2}{2\pi\mu kT}\right)^{3/2} (g\nu\bar{\sigma})\, e^{b}\, e^{-E_s/RT} \qquad \text{(V-15)}$$

mit $E_s = E_{\pm} - (E_+ + E_-)$ als freie molare Energie der Solvatation herleitete. Die Größen μ, g, ν und $\bar{\sigma}$ sind Konstanten aus der statistischen Behandlung des Problems und für die folgenden Betrachtungen der funktionalen Abhängigkeit von K_A von der Temperatur T, der DK ε und der Solvatationsenergie E_s irrelevant.
Wird die Gl.(V-14) mit dem Term $e^{-E_s/RT}$ multipliziert, so erhält man ebenfalls einen Ausdruck, der spezifischen Wechselwirkungen zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen Rechnung trägt [49].

$$K_A = \frac{4\pi N_L}{3000} a^3 e^b e^{-E_s/RT} \qquad (V\text{-}16)$$

Die Temperaturabhängigkeit von K_A wird von den Gl. (V-15) und (V-16) in unterschiedlicher Weise wiedergegeben. Durch Logarithmieren dieser Gleichungen erhält man die Beziehungen

$$\log K_A = -\frac{3}{2} \log T + \frac{b}{2{,}303} - \frac{E_s}{2{,}303\ RT} + C_1 \qquad (V\text{-}17)$$

$$\log K_A = \frac{b}{2{,}303} - \frac{E_s}{2{,}303\ RT} + C_2 \qquad (V\text{-}18)$$

Auftragungen von $\log K_A + 3/2 \log T + E_s/2{,}303\ RT$ bzw. von $\log K_A + E_s/2{,}303\ RT$ gegen $1/\varepsilon T$ sollten lineare Abhängigkeiten zeigen. In Abb.28 ist eine graphische Auftragung der Meßergebnisse gemäß Gl. (V-18) dargestellt. E_s wird als Anpassungsparameter behandelt, das heißt, diese Größe wird so gewählt, daß eine systematische Abweichung der experimentellen Daten von einer linearen Funktion kompensiert wird. Der günstigste Wert wurde mit

$E_s = 4{,}0$ kcal/mol

ermittelt. Aus der Steigung der Geraden $-m = -e_o^2 N_L/2{,}303\ aR$ läßt sich der a-Parameter bestimmen.

a = 7,45 Å (Meßreihe 1); a = 7,75 Å (Meßreihe 2)

In gleicher Weise wurden aus der graphischen Auftragung von $\log K_A + 3/2 \log T + E_s/2{,}303\ RT$ gegen $1/\varepsilon T$ gemäß Gl. (V-17) die Daten für E_s und a ermittelt. Aus Abb.29 wurden folgende Werte erhalten :

$E_s = 4{,}5$ kcal/mol

a = 6,65 Å (Meßreihe 1); a = 6,50 Å (Meßreihe 2)

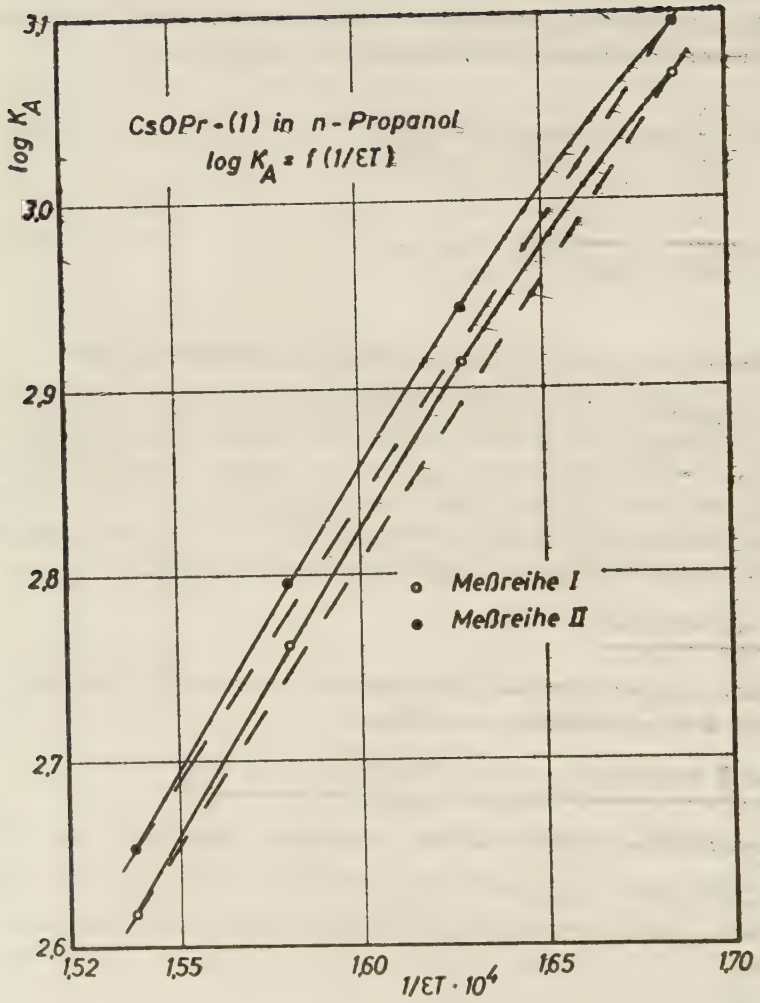

CsOPr-(1) in n-Propanol
log K_A = f (1/εT)
log K_A
3,1
3,0
2,9
2,8
2,7
2,6
Meßreihe I
Meßreihe II
1,52
1,55
1,60
1,65
1,70
1/εT · 10^4

Abb.27

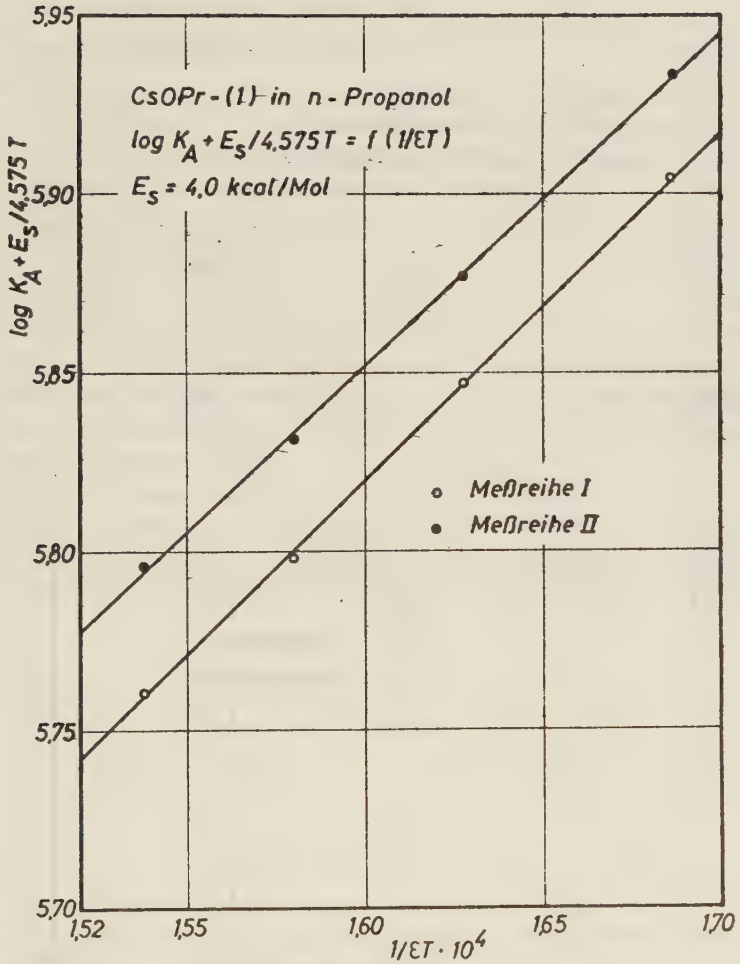

CsOPr - (1) in n - Propanol
log $K_A + E_S/4{,}575\,T = f\,(1/\varepsilon T)$
E_S = 4,0 kcal/Mol
Meßreihe I
Meßreihe II
log $K_A + E_S/4{,}575\,T$
$1/\varepsilon T \cdot 10^4$
5,95
5,90
5,85
5,80
5,75
5,70
1,52
1,55
1,60
1,65
1,70

Abb.28

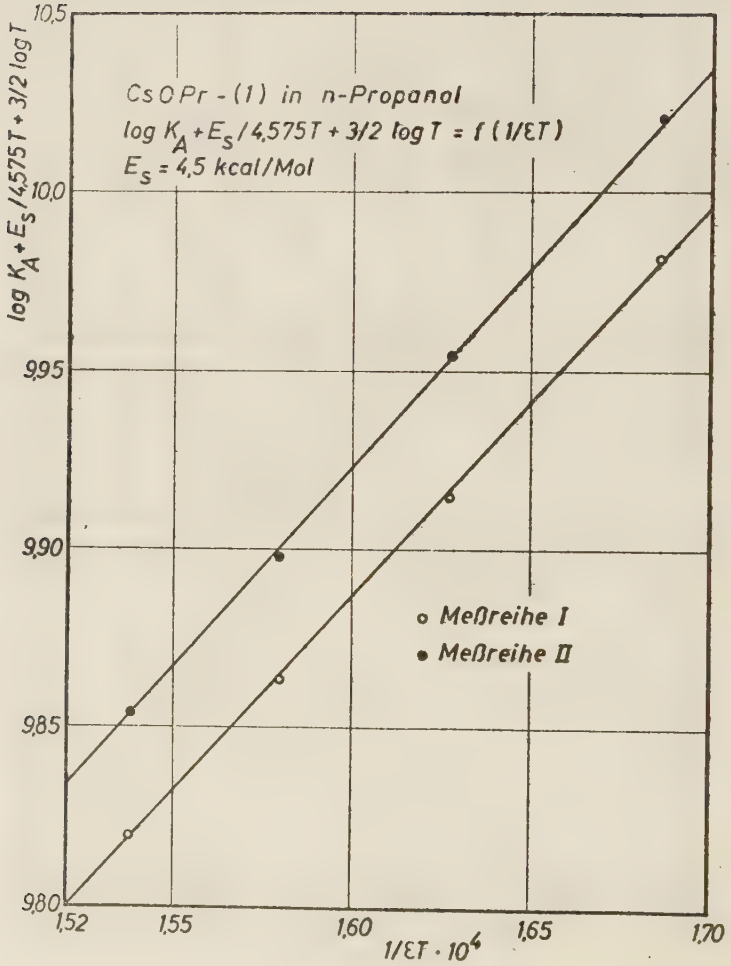

CsOPr - (1) in n-Propanol
log K_A + E_S / 4,575T + 3/2 log T = f (1/ET)
E_S = 4,5 kcal/Mol
log K_A + E_S / 4,575T + 3/2 log T
10,5
10,0
9,95
9,90
9,85
9,80
1,52
1,55
1,60
1,65
1,70
1/ET · 10^4
o Meßreihe I
• Meßreihe II

Abb.29

Die Beziehungen von Gilkerson Gl. (V-15) und Fuoss Gl. (V-16) geben die experimentellen Daten widerspruchslos wieder. Die a-Parameter sprechen für Ionenassoziate mit Einschluß von Lösungsmittelmolekülen zwischen den Ionen. Die positiven E_s-Werte von 4,0 (bzw. 4,5) kcal/mol zeigen, daß die freien Ionen stärker als das Ionenpaar solvatisiert sind.

Curry und Gilkerson [50] bestimmten vergleichsweise E_s in Lösungen von verschiedenen Tetraalkylammoniumpikraten (Alkyl = Äthyl-, Propyl-, Butyl-) in o-Dichlorbenzol mit 4800 (Äthyl-), 2880 (Propyl-) und 1908 (Butyl-) cal/mol.

Bisher ist sehr selten über Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit in der Literatur berichtet worden, sodaß zu dem hier behandelten Fall praktisch kein Vergleichsmaterial vorliegt. Das diskutierte System CsOPr-(1)/n-Propanol soll die Bedeutung solcher Untersuchungen für die Fortführung der Leitfähigkeitstheorie aufzeigen. Eine Reihe experimenteller Probleme waren zu überwinden, ehe exakte Aussagen zu diesem Fragenkreis gemacht werden konnten. In diesem speziellen Fall konnten wegen der großen E_s-Werte Resultate bereits aus Untersuchungen in einem relativ kleinen Temperaturintervall erhalten werden. Der Übergang zu allgemeineren Untersuchungen erfordert aber eine wesentliche Erweiterung des Temperaturintervalls.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit stellt hohe Anforderungen an Leitfähigkeitsmessung und Temperaturführung. Es mußte zunächst eine Meßanordnung erstellt werden, die diesen Anforderungen gerecht wird.

In Kapitel I wird die dazu gehörige Präzisionsleitfähigkeitsmeßbrücke beschrieben. Der Nullindikator ist mit einem Differenzverstärker ausgestattet, der Gleichtaktspannungen unterdrückt und die Verwendung eines Übertragers zwischen Meßbrücke und Verstärker erübrigt. Die Verbindung einer phasenempfindlichen und einer nichtsynchronen Gleichrichtung ermöglicht einen schnellen und eindeutigen Nullabgleich. Mit der Meßbrücke lassen sich Widerstandsmessungen mit einer Genauigkeit von 0,01 % ausführen.

Eine Methode zur Bestimmung von Elektrolytwiderständen mit der gleichen Genauigkeit (0,01 %) wird in Kapitel II aufgezeigt. Vom elektrischen Ersatzschaltbild der Leitfähigkeitsmeßzelle ausgehend werden die Richtlinien für die Konstruktion einer Meßzelle angegeben, die für sehr genaue Leitfähigkeitsmessungen geeignet ist. Unter Beibehaltung des von Barthel und Schwitzgebel angegebenen Konstruktionsprinzips [13] wurde eine Meßzelle mit kleiner Zellenkonstante (ca. 0,1 cm^{-1}) entwickelt, die besonders für Messungen an sehr verdünnten Elektrolytlösungen geeignet ist. Eine Leitfähigkeitsmeßapparatur ermöglicht die Herstellung der Elektrolytlösungen unter Schutzgas. Eine Methode zur Ermittlung des Elektrolytwiderstands mit einer Genauigkeit von 0,01 % aus der Frequenzabhängigkeit der gemessenen Elektrolytimpedanz wird beschrieben. Die Zellenkonstante der neuentwickelten Meßzelle wurde aus Vergleichsmessungen gegen eine Referenzzelle ermittelt, die nach einem von Lind und Zwolenik [19] angegebenen Verfahren geeicht wurde.

Eine für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit geeignete Thermostatenanlage (Kapitel III)

ermöglicht durch eine Schaltautomatik und die Kopplung zweier Regelkreise eine schnelle Einstellung der gewünschten Meßtemperatur. Die Reproduzierbarkeit der Temperatureinstellung von ± 0,001°C und die Regelgenauigkeit von ± 0,0005°C ist auch für die genauesten Leitfähigkeitsmessungen ausreichend.

Zur Durchführung der Messungen mußte das Lösungsmittel (n-Propanol) durch Destillation unter Schutzgas gereinigt werden. Die Gewinnung des hochgereinigten n-Propanols und die Bestimmung seiner physikalischen Konstanten (Dichte, Viskosität, Dielektrizitätskonstante) für alle Meßtemperaturen werden in Kapitel IV beschrieben.

Die Auswertung der Meßwerte nach dem Onsagerschen Grenzgesetz (Kapitel V) ergab Ausgangswerte (Λ_o, K_A) für eine numerische Ausgleichsrechnung nach der Leitfähigkeitsgleichung von Fuoss, Onsager und Skinner [35]. Die Rechnungen wurden auf einer Datenverarbeitungsanlage ausgeführt. Die Ergebnisse aus der Temperaturabhängigkeit zeigen, daß eine Nichtberücksichtigung spezifischer Wechselwirkungen zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen einerseits und Ionenpaaren und Lösungsmittelmolekülen andererseits unzulässig ist.

Die ermittelten Ionenabstandsparameter von ungefähr 7 Å im Ionenassoziat zeigen, daß im System CsOPr-(1)/n-Propanol Ionenassoziate mit Lösungsmitteleinschluß vorliegen. Aus den Grenzleitfähigkeiten wurde die Aktivierungsenthalpie der Ionenwanderung bestimmt. Die kinetische Betrachtungsweise der Ionenwanderung konnte bestätigt werden.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

[1] G. Jones u. R.C. Josephs,
J. Amer. chem. Soc. 50, 1049 (1928).

[2] G. Jones u. G.M. Bollinger,
J. Amer. chem. Soc. 51, 2407 (1929).

[3] Th. Shedlovsky,
J. Amer. chem. Soc. 52, 1793 (1930).

[4] H.C. Parker,
J. Amer. chem. Soc. 45, 1366, 2017 (1923).

[5] K.W. Wagner,
Elektrotechn. Z. 32, 1001 (1911);
zitiert nach H. Gerischer [12].

[6] W.F. Luder,
J. Amer. chem. Soc. 62, 89 (1940).

[7] J.F. Tönnies,
Rev. Sci. Instruments 9, 95 (1938).

[8] M. Conrad,
Electronics 23, 96 (1950);
zitiert nach H. Gerischer [12].

[9] C.H. Walter,
Z. techn. Physik 13, 363, 436 (1932).

[10] J. Brederveld,
Elektronik 1967, 341.

[11] G. Jones u. G.M. Bollinger,
J. Amer. chem. Soc. 53, 411 (1931).

[12] H. Gerischer,
Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 9 (1954).

[13] J. Barthel u. G. Schwitzgebel,
Z. physik. Chem. N.F. 54, 173 (1967).

[14] W. Walisch u. J. Barthel,
Z. physik. Chem. N.F. 34, 38 (1962).

[15] G. Jones u. G.M. Bollinger,
J. Amer. chem. Soc. 57, 280 (1935).

[16] M. Knerr,
Diplomarbeit, Saarbrücken 1965.

[17] G.J. Hills u. D.J.G. Ives,
The Hydrogen Electrode
in D.J.G. Ives u. G.J. Janz: Reference Electrodes,
Academic Press, New York 1961.

[18] R.A. Robinson u. R.H. Stokes:
Electrolyte Solutions. Butterworths, London 1959.

[19] J.E. Lind jr., J.J. Zwolenik u. R.M. Fuoss,
J. Amer. chem. Soc. 81, 1557 (1959).

[20] G. Jones u. S.K. Talley,
J. Amer. chem. Soc. 55, 624 (1933).

[21] J.J. Zwolenik,
Doctoral Dissertation, Yale Univ. 1960;
zitiert nach R.W. Kunze,
Doctoral Dissertation, Yale Univ.

[22] P. Walden, H. Ulich u. F. Laun,
Z. physik. Chem. 114, 275 (1925).

[23] J. Barthel,
Angew. Chemie 80, 253 (1968).

[24] H. Behret,
Diplomarbeit, Saarbrücken 1967.

[25] J. Barthel u. G. Schwitzgebel,
Z. Anal. Chem. 220, 188 (1966).

[26] G. Schwitzgebel,
Dissertation, Saarbrücken 1965.

[27] L. Onsager,
Physik. Z. 27, 388 (1926).

[28] L. Onsager,
Physik. Z. 28, 277 (1927).

[29] R.M. Fuoss u. C.A. Kraus,
J. Amer. chem. Soc. 55, 476 (1933).

[30] P. Debye u. E. Hückel,
Physik. Z. 24, 185 (1923).

[31] R.M. Fuoss u. F. Accascina:
Electrolytic Conductance. Interscience, New York 1959.

[32] E. Pitts,
Proc. Roy. Soc. (London) 217 A, 43 (1953).

[33] R. Fernández - Prini u. J.E. Prue,
Z. physik. Chem. 228, 373 (1965).

[34] H. Falkenhagen u. D. Kremp,
Z. physik. Chem. 230, 85 (1965);
Ann. Physik (7) 14, 322 (1964).

[35] R.M. Fuoss, L. Onsager u. J.F. Skinner,
J. physic. Chem. 69, 2581 (1965).

[36] R.M. Fuoss in
B.E. Conway u. R.G. Barradas:
Chemical Physics of Ionic Solutions. Wiley, New York 1966.

[37] P. Walden, H. Ulich u. G. Busch,
Z. physik. Chem. 123, 429 (1926);
P. Walden u. E.J. Birr,
Z. physik. Chem. 153 A, 1 (1931).

[38] H. Ulich u. E.J. Birr,
Angew. Chemie 41, 443 (1928).

[39] J. Polissar,
J. chem. Physics 6, 833 (1938).

[40] S.B. Brummer u. G.J. Hills,
Trans. Faraday Soc. 57, 1816 (1961).

[41] N.J. Bjerrum,
Kgl. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 7, Nr.9 (1926);
zitiert nach J. Barthel [23].

[42] R.M. Fuoss u. C.A. Kraus,
J. Amer. chem. Soc. 55, 1019 (1933).

[43] R.M. Fuoss,
J. Amer. chem. Soc. 80, 5059 (1958).

[44] J.T. Denison u. J.B. Ramsay,
J. Amer. chem. Soc. 77, 2615 (1955).

[45] R. Fernández - Prini u. J.E. Prue,
Trans. Faraday Soc. 62, 1257 (1966).

[46] F. Accascina, E.L. Swarts, P.L. Mercier u. C.A. Kraus,
Proc. Natl. Acad. Sci. 39, 917 (1953);
zitiert nach H.L. Curry u. W.R. Gilkerson [50].

[47] W.R. Gilkerson,
J. chem. Physics 25, 1199 (1956).

[48] J.G. Kirkwood,
J. chem. Physics 18, 380 (1950).

[49] H.R. Sadek u. R.M. Fuoss,
J. Amer. chem. Soc. 81, 4507 (1959).

[50] H.L. Curry u. W.R. Gilkerson,
J. Amer. chem. Soc. 79, 4021 (1957).

Lebenslauf

Personalien

Name:	Rudolf Wachter
Geburtsdatum und -Ort:	24. März 1939 in Hilbringen / Saar
Eltern:	Matthias Wachter, Schneidermeister, Martha Wachter geb. Heintzen

Ausbildung

1945 - 1950	Kath. Volksschule Hilbringen / Saar
1950 - 1959	Staatl. Realgymnasium Merzig / Saar
4. März 1959	Abitur
1959 - 1968	Chemiestudium an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
Mai 1962	Diplom - Vorprüfung in Chemie
2. August 1966	Diplom - Zeugnis (Diplomarbeit unter Leitung von Professor Dr. J. Barthel)
1966 - 1968	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Leitung von Professor Dr. J. Barthel am Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

FOTODRUCK+KOPIE
TELEFON 25289
Saarbrücken - Kaiserstr. 15